



当代  
杰出青年  
科学文库

# 微量金属生态毒理学 和生物地球化学

王文雄 著



科学出版社

当代杰出青年科学文库

# 微量金属生态毒理学 和生物地球化学

王文雄 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书重点介绍了过去 10 余年间作者实验室对于微量金属生态毒理学和生物地球化学的研究成果。作者以生态毒理学的三大框架,即环境运输、生物累积、生物毒性与风险评估为主要的研究内容,构筑成本书之主体结构。随着新的思想方法的引入,生态毒理学科在近 20 年中得到迅猛发展。本书写作目的之一即是介绍这些新的思想方法,以及它们对于学科发展所起的作用。此外,鉴于汞和铁在环境科学与海洋科学中极为重要的作用,它们亦成为作者主要的研究对象,两种金属的研究成果在书中分章予以介绍。同时,本书专门介绍了微量金属的生物地球化学。

本书可作为海洋科学、环境科学高年级本科生及研究生的教学参考书,也可供从事环境科学研究的科学家、工程技术人员及管理人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

微量金属生态毒理学和生物地球化学/王文雄著. —北京:科学出版社, 2011

(当代杰出青年科学文库)

ISBN 978-7-03-030622-7

I. ①微… II. ①王… III. ①微量元素:金属元素-环境毒理学-研究  
②微量元素:金属元素-生物地球化学-研究 IV. ①R995②P593

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 047900 号

责任编辑:赵峰 赵冰 / 责任校对:钟洋

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2011 年 4 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2011 年 4 月第一次印刷 印张:20 3/4

印数:1—1 500 字数:477 000

定价:78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

本书的写作有其偶然性也有其必然性。写作本书的想法萌生于 2007 年底，当时我第一次将过去 10 余年在香港科技大学的研究成果用中文进行系统的梳理，出于兴趣，我希望能够将自己实验室的研究成果汇总于一本专著，并通过这种方式将已有的成果介绍给国内同行及相关研究人员，为促进我国金属生态毒理学研究的发展贡献自己一份微薄的力量。基于此目的，我与科学出版社联系，得到了赵峰同志的热情回应与支持。但是，由于我近 20 年没有写过中文文章，因而文笔生疏，加上不会用电脑进行中文输入，因此面临着许多困难，甚至一度产生过打退堂鼓的念头。

2008 年 2 月，第四个孩子的出生使我从紧张繁忙的工作中暂时解脱出来，重新审视生活和人生。之后我重新振作，采用最原始的手写方式在 1 个多月的时间内完成了初稿，由我的学生将手稿输入电脑。第二次修改时我又加入了许多图表。但是由于对文中语法表述的诸多不满意，这项工作再次搁浅。直到 2010 年初，我再次补充了近两年的研究成果，且在学生的帮助下对文法进行重新修订，由研究生党菲对所有章节进行文字修改（当然所有的不足之处都归咎于作者），并由谭巧国帮助绘图。本书的完成，始于兴趣，但之后成为责任，对我而言，这是一次思考和升华的过程。我热诚地期待着这本书能早日出版，希望能够对国内的同行有所帮助。

在过去几十年中，生态毒理学的发展突飞猛进，因此我不大可能也不太容易在一本书中完整地介绍所有的研究成果。这本书只是一本专著，集中介绍了自己实验室在过去 10 余年中的研究成果。它不是一本教材，因此对他人的成果只适当地做了介绍。本书所围绕的生态毒理学的三大框架，即环境运输、生物累积和生物毒性与风险评估，也是我过去 20 余年来研究的主要内容。尽管生态毒理学的研究历史并不算久远，但在几十年的发展过程中已形成了许多传统和规则。从某种程度上讲，这些必要的传统构筑了该学科的结构与特色；但是这些传统和规则并不利于新的思想方法的引入，因而这一学科的发展必须打破传统的束缚，走一条创新的新型路径。在过去 20 年中，我见证了该学科在引入新的思想方法后的迅猛发展。本书将介绍这些新的思想方法以及它们在学科发展上所起的作用。此外，我的主要研究对象，包括在环境科学和海洋科学占有重要地位的两种金属汞和铁，以及金属的生物地球化学，它们被单独成章，在本书中予以重点介绍。在研究生涯中，我深深体会到图表在表述中的优越性，所以本书添加了大量的图表，除少量引用他人的成果外，绝大多数为本实验室的成果，希望以此有效而完整地展现研究内容。

本书的完成得益于许多人的努力。1997 年，香港回归祖国，我也从美国纽约州立大学石溪分校博士毕业一年。在美国的家中观看了香港回归的实况转播后，带着热情和理想于 10 月 10 日来到了香港，应聘到建校不久的香港科技大学。学校的支持使我很快

建立起自己的实验室，由于天时地利人和等因素，国内许多知名院校（厦门大学、南京大学、北京大学、中山大学、北京航空航天大学和中国海洋大学）及研究所（中国科学院海洋研究所和南海海洋研究所）的年轻学生和学者纷纷来到我的实验室从事研究工作。在 10 余年的时间里，他们努力工作，成就了大量原创性的成果。我很感谢这些年轻的学生和学者们，他们以特别的方式为本书的写作作出了重要的贡献，倘若没有他们的辛勤耕耘，这本书是不可能面世的。在本书的最后，我将简略地列上他们的名字以示感谢。

我非常感谢我的家人。我的太太无私奉献、持家，因而免去了我的后顾之忧，使我更加专注于工作；尽管有烦扰，我的四个孩子恩琳、恩慈、恩典和恩惠依然带给我无尽的欢乐，使我能够有张有弛；没有双亲的辛劳和当时全家唯一受过大学教育的三伯父的远见，我也许不会有机会进入大学。我还要感谢在英国普利茅斯海洋研究所（Plymouth Marine Laboratory）留学时的导师 John Widdows 教授以及美国纽约州立大学石溪分校（State University of New York at Stony Brook）生物科技研究所的主任 Richard K. Koehn 教授，他们改变了我人生的轨迹，使我有机会到美国攻读博士学位。尽管他们不从事金属生态毒理学和生物地球化学的研究，但是如果没有他们，我不可能取得本书中所介绍的研究成果。

最后，针对本书中的任何问题和建议，欢迎读者与我联系（[wwang@ust.hk](mailto:wwang@ust.hk)），提出宝贵的意见，共同探讨和提高科学研究水平，促进生态毒理学在我国的发展。

王文雄

2010 年 9 月于香港九龙清水湾畔

# 目 录

## 前言

第 1 章 微量金属的环境运输与分布	1
1.1 微量元素的分类	3
1.2 水体中金属的浓度及其测定	7
1.3 金属的形态	13
1.4 金属的亚细胞分布	31
1.5 生物活跃和非活跃金属	36
1.6 金属亚细胞分布的动力学变化	37
1.7 金属的颗粒分布	39
参考文献	43
第 2 章 微量金属的生物地球化学	46
2.1 金属的海洋化学形态	48
2.2 生物对金属的吸收与再生	49
2.3 金属的颗粒运输	60
2.4 金属与主要营养盐的关系	61
参考文献	72
第 3 章 微量金属的生物可利用性	74
3.1 生物吸收金属的基本模式	75
3.2 水相中金属的生物可利用性	79
3.3 胶体的生物可利用性	85
3.4 浮游植物金属的生物可利用性	89
3.5 金属在其他食物链传递的生物可利用性	96
3.6 沉积物金属的生物可利用性	100
3.7 测定生物可利用性的其他方法：肠液萃取法	105
参考文献	109
第 4 章 微量金属生物累积	112
4.1 生物累积的过程	112
4.2 生物累积模型	114
4.3 动力学参数： $k_u$ 和 $\alpha$	118
4.4 动力学参数：同化率	136
4.5 动力学参数：金属的排出速率	147
参考文献	155

<b>第 5 章 影响生物累积的其他因子</b> .....	158
5.1 金属的预暴露 .....	158
5.2 金属的适应和驯化 .....	163
5.3 株系的差别 .....	164
5.4 个体大小 .....	165
5.5 金属间的相互作用 .....	170
参考文献.....	173
<b>第 6 章 动力学模型的应用</b> .....	176
6.1 动力学模型的意义 .....	176
6.2 动力学模型的应用: 金属浓度的预测 .....	178
6.3 动力学模型的应用: 金属的暴露途径 .....	187
6.4 动力学模型的应用: 金属的毒性 .....	194
6.5 动力学模型的应用: 食物链传递因子 .....	195
6.6 金属的食物链传递和生物放大 .....	196
6.7 稳定同位素方法应用和金属生物放大的证据 .....	204
参考文献.....	206
<b>第 7 章 金属的毒性预测</b> .....	210
7.1 生物配位体模型 .....	211
7.2 亚细胞分布模型 .....	215
7.3 金属比量法模式 .....	223
7.4 食物相的金属毒性 .....	229
7.5 食物相金属毒性的影响因子 .....	235
7.6 水相和食物相金属毒性的比较 .....	237
7.7 研究展望 .....	240
参考文献.....	241
<b>第 8 章 生物监测</b> .....	244
8.1 监测生物的选择 .....	244
8.2 生物监测金属时空变化的实例 .....	248
8.3 其他考虑因素 .....	250
8.4 生物监测数据的解释和异常 .....	251
8.5 主动生物监测 .....	253
8.6 生物指示监测 .....	254
参考文献.....	255
<b>第 9 章 金属的风险评估</b> .....	256
9.1 风险评估的几个框架 .....	257
9.2 金属风险评估案例: 污染底泥的生物累积评估 .....	260
参考文献.....	266

---

<b>第 10 章 汞的生态毒理学与地球化学</b> .....	268
10.1 汞的来源 .....	268
10.2 汞的化学形态 .....	269
10.3 汞的生物累积 .....	274
10.4 汞的生物放大 .....	289
10.5 汞的生物毒性 .....	291
参考文献 .....	297
<b>第 11 章 铁的生物地球化学循环</b> .....	300
11.1 铁的来源和分布 .....	301
11.2 铁的形态与溶解度 .....	302
11.3 铁的生物吸收 .....	305
11.4 铁的生物循环与再生 .....	315
11.5 铁的限制初级生产力作用和铁施肥 .....	317
参考文献 .....	319
<b>附件</b> .....	321



# 第1章 微量元素的环境运输与分布

微量元素通常被定义为每克生物体中含量在毫克或更低水平的矿物元素。在已发现的116种元素中，有许多在环境中扮演着重要角色。其中约84种元素属于金属，7种被归为类金属（或称作半金属，即B、Si、Ge、As、Sb、Te、Po），其他的则为非金属（如H、C、O、N、S）或属性未知的元素（图1.1）。元素的种类繁多，而且不同元素具有不同的物理、化学及生物特征和行为。因此，人们根据元素的生物地球化学行为将元素划分成几个类组：主要元素包括14种（O、H、Cl、Na、K、Mg、S、Ca、Br、C、Sr、B、Si、F），它们在生物体内的浓度大于1 mg/g；其余元素在生物体内浓度低于1 mg/g，统称为微量元素。海洋中的所有元素一般被分成三个主要类组：①主要元素（major element），浓度为0.05~50 mmol/L；②次要元素（minor element），浓度为0.05~50  $\mu$ mol/L；③微量元素（trace element），浓度为0.05~50 nmol/L。

很多有机物属于外源性污染物（xenobiotic），即它们不是自然产生的，而是人为制造排放的。与之相反，金属污染物是天然存在的，这是金属和有机污染物最大的区别。自然存在的金属矿产经人类开采，通过不同途径进入我们周围的环境。有人评论，“人类文明史其实也是一部关于金属的历史”。事实上，历史学家确实是用金属名称划分人类早期的历史。例如，在远东地区，铜的冶炼大约出现在公元前5000年，这很可能标志着人类文明史上初次使用金属工具；青铜时代始于公元前2400年；铁器时代始于公元前1500年，由铁和碳炼成的钢在这个时期出现。

海洋环境中的许多重要金属元素在以往的文献中被称为重金属或微量金属。重金属并不是一个准确的术语，它通常指密度大于5 g/cm<sup>3</sup>的金属。因此本书将采用一个更合适、通用的术语——微量金属。表1.1总结了一些重要的金属以及它们的来源。

微量金属在生物体内扮演着多种重要角色。有些金属是酶的必要组成成分，它们或者是酶的活性中心，或者能够稳定酶的构象，或者能吸引底物分子，促使底物转化为特定的终产物。有些金属则在氧化还原反应中提供或接受电子，从而产生并且利用代谢能量。在高等动物中，血红蛋白中的铁元素与氧分子的结合、运输以及释放有关。一些微量金属保证了某些重要生物分子结构的稳定性。有些微量金属通过促进分子与细胞膜上受点的结合，改变膜的结构、离子性质以阻止或允许特定分子进入或离开细胞，诱导基因的表达以合成生命过程中需要的某些蛋白质，从而达到控制重要生物学过程的目的。但是，如果金属浓度过高，金属又可以产生毒性，直接破坏生物体正常的生理生化功能。正是这些重要的生物学特征，使得近几十年来微量金属的生态毒理学和生物地球化学成为一个重要的科学研究领域。



表 1.1 环境中和海洋学上若干种重要金属及它们进入环境的途径

金属名称	进入环境的途径
银 (Ag)	硬币、首饰、装饰容器、电池、镜子、影像工业底片处理
铝 (Al)	罐头、铝箔、工业应用、合金
砷 (As)	农药、颜料生产、木材保存、冶金应用
镉 (Cd)	锌的开采和冶炼副产物、煤燃烧、焚烧、电镀、颜料、电池、涂料、肥料
钴 (Co)	强度合金、油墨、涂料、清漆
铬 (Cr)	合金、电镀、造纸工业
铜 (Cu)	采矿、冶炼、杀菌剂、铸币
铁 (Fe)	冶炼、钢铁制造业、金属电镀
汞 (Hg)	氯碱厂、电站、煤炭、化石燃料的燃烧
镍 (Ni)	化石燃料的燃烧、冶炼、合金、垃圾焚烧、烟草烟雾
铅 (Pb)	汽油添加剂、油漆
硒 (Se)	燃煤、玻璃制造、油漆、石油、纺织、电器元件
锌 (Zn)	采矿业、电池、电镀、硬币、合金、塑胶、软膏

## 1.1 微量元素的分类

许多微量元素是生物正常生理生化功能所必需的，因此一个简单的分类方法就是将这些元素分成必需元素和非必需元素。这种分类方法在金属的生态毒理学研究中比较常见。表 1.2 列出了一些重要的必需元素在生物体中所起的作用和功能。许多二价必需金属作为重要酶的辅助因子 (cofactor) 参与生化反应。例如，铜是呼吸链传递的一个重要酶的辅助因子；锌是脱氢酶 (dehydrogenase) 的辅助因子。在海洋植物体内，锌是碳酸酐酶 (carbonic anhydrase) 的辅助因子，在碳酸转化成二氧化碳 (作为浮游植物固碳的最初形式) 的过程中起着重要作用。此外，很多金属可以与金属硫蛋白 (metallothioneins) 结合，维持着金属的体内平衡 (homeostasis)。在众多非必需金属中，镉无疑是大家最重视的金属之一。早期研究者认为镉是一种有毒的非必需元素。然而，Price 和 Morel (1990) 发现在缺锌的环境中镉可以取代锌作为海洋硅藻体内碳酸酐酶的辅助因子。目前，研究者只在浮游植物体内发现镉对锌的取代作用，而且这种替代作用必须在锌缺乏的条件下才能表现出来。在动物中尚未发现这种替代作用。

表 1.2 一些含有微量金属辅助因子的酶和氧化还原蛋白

金属	酶	主要功能
铜 (Cu)	质蓝体	光合作用的电子传递
	细胞色素 c 氧化酶	线粒体电子传递
	抗坏血酸氧化酶	抗坏血酸氧化/还原
钴 (Co)	维生素 B <sub>12</sub>	碳和氢转移反应

续表

金属	酶	主要功能
铁 (Fe)	细胞色素 f, b, c	光合作用的电子传递, 呼吸
	铁氧化还原蛋白	光合作用中的电子传递和氮的固定
	铁硫蛋白	光合作用和呼吸作用中的电子传递
	过氧化氢酶	过氧化氢分解成水和氧气
	整合酶	卟啉和藻胆蛋白的合成
铁和钼 (Fe, Mo)	固氮酶	氮的固定
	亚硝酸、盐硝酸盐还原酶	硝酸盐还原为氨
锰和铁 (Mn, Fe)	超氧化物歧化酶	氧原子→氧分子和过氧化氢
镍 (Ni)	尿素酶	尿素水解
锌 (Zn)	DNA/RNA 聚合酶	核酸复制和转录
	碳酸酐酶	CO <sub>2</sub> 的水化和碳酸脱水
	碱性磷酸酶	磷脂的水解

必需元素和非必需元素的“生物剂量-反应”关系并不相同 (图 1.2)。当外界环境中的必需元素浓度很低时, 必需元素可以成为限制因子。当环境浓度超过一定阈值时, 必需元素即对生物产生毒性。生物自身也可以对必需元素在体内的浓度进行自动调节 (必需窗口浓度, window of essentiality)。生物一般不存在非必需元素“缺乏”症状。非必需元素的生物毒性在很低的环境浓度时就会产生。生态毒理学的研究绝大多数集中在高金属浓度暴露的毒性效应, 极少关注金属缺乏时生物体的反应。但在实际环境中, 必需金属的浓度远低于实验室测试所用的浓度。因此, 在实际环境中必需金属可能会成为生物的限制因子。其中最典型的例子是海洋中的缺铁 (Fe limitation) 现象 (详见第 11 章)。另一个例子是淡水枝角类的金属缺乏。早期研究发现枝角类 (大型溞 *Daphnia magna*) 所需的最佳 Zn 浓度为 300~600 μg/L, 最佳 Cu 浓度为 1~35 μg/L。由于自然环境下很难达到如此高的浓度, 因此在自然湖泊中 Zn 和 Cu 有可能成为大型溞的限

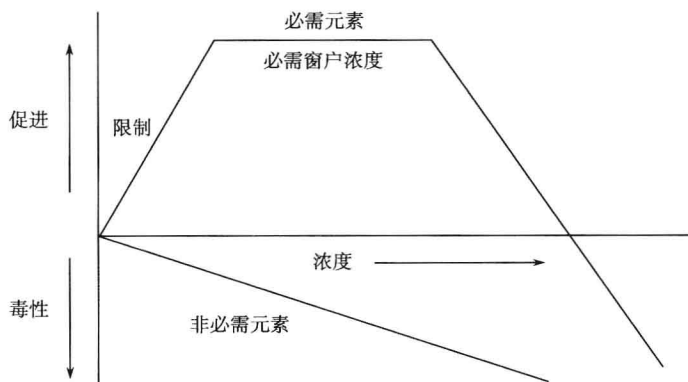


图 1.2 必需元素和非必需元素的“生物剂量-反应”关系

制金属 (Muysen and Janssen, 2002; Bossuyt and Janssen, 2003)。在最近的一项研究中, Lam 和 Wang (2008) 发现 Cu 或 Zn 的缺乏会抑制 *Daphnia magna* 第一世代的繁殖, 而缺 Se 则会抑制第二世代的繁殖 (图 1.3), 并且导致其形态发育上的异常。然而, 对于实验室正常培养或在现场条件下生长的枝角类是否受到微量金属缺乏的限制性问题, 目前人们尚无一致的结论。

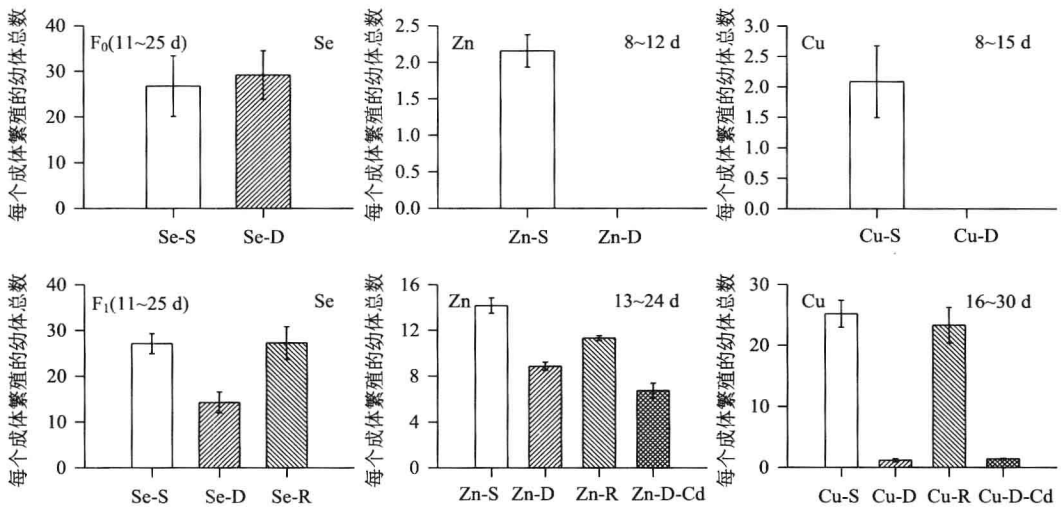


图 1.3 在不同 Se、Zn、Cu 培养条件下每个大型溞 *Daphnia magna* 成体繁殖的幼体总数。Se 的实验包括两个世代, Cu 和 Zn 的实验包括一个世代。S (sufficient) 表示金属充足; D (deficient) 表示金属缺乏; R (recovery) 表示从金属缺乏中恢复; D-Cd (deficient-Cd) 表示缺乏 Cu 或 Zn 条件下加入 1 μg Cd/L

平均数±标准差 (n=3)。引自 Lam 和 Wang (2008)

微量金属也可以根据它们的分布来区分。金属在海水中的垂直分布是非常特殊的, 完全取决于金属不同的生物、物理和化学行为。生物行为包括生物体在表层水中的吸收、排泄和再生, 物理过程包括颗粒运输、大气-海水表面的交换和混合, 化学过程包括氧化还原等反应。近 30 年来, 由于超净技术的发展和人们对金属分析过程中所可能发生“污染”(contamination) 的深入了解, 人们可以准确地分析极低水平的金属浓度, 进而进行大量关于微量金属的海洋垂直深度分布的研究。Bruland (1983) 将元素的垂直分布分为三大类型: 保守型、营养盐型和清除型 (图 1.4)。

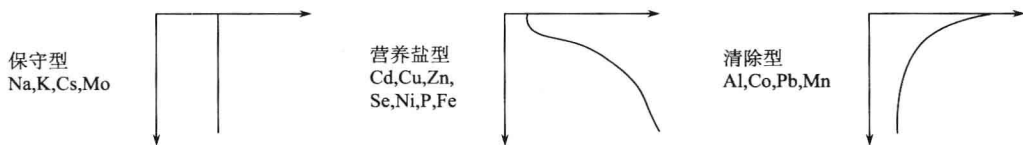


图 1.4 不同元素的垂直分布类型

### 1.1.1 保守型分布 (conservative profile)

用海水主要成分(如氯离子)或盐度进行校正后,这类元素的浓度相对稳定,基本不随深度变化。它们具有很低的颗粒活度。海水中的主要元素(如 Na、K)和一些微量元素(如 Cs、Mo)就呈现保守型分布。海水中的生物过程对这类元素浓度的影响很小。

### 1.1.2 营养盐型分布 (nutrient-type profile)

这类元素的分布与主要营养盐(如 N、P、Si)的垂直分布很类似,即表层浓度很低(可以达到完全消耗的水平),随深度的增加其浓度也逐渐增加直至最大值。这类元素一般能很活跃地介入生物活动。在表层海水,由于生物的吸收其浓度变得很低。而在深层海水中,由于生物残体的分解,这些元素又被重新释放到水体中,导致浓度增加。

呈营养盐型分布的各种元素中,值得一提的是 Cd 和 Zn。Cd 的分布和主要营养盐  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的分布极其相似,这是因为它们有相似的生物地球化学行为,尤其是相似的再生速率保证了它们同步的再生过程。也正因为 Cd 和 P 之间存在着显著的相关性,古生物中(如有孔虫)的 Cd 可以作为分析古海洋 P 浓度的指标。Cd 和 P 的最大浓度值一般出现在水深 1000 m 处。Zn 的垂直分布与另一个主要营养元素 Si 极为相似,即在海洋表层被消耗,浓度随深度的增加而增加,在水深约 2000 m 处达到最大值,之后一直维持在最大浓度。

### 1.1.3 清除型分布 (scavaging-type profile)

这类元素主要来源于大气输送,或河流、陆地的运输。它们具有很高的颗粒活度,一旦进入表层水,很容易被颗粒吸附,然后随着颗粒的沉降而被迅速运出表层水。Pb 是这类元素的代表。目前人们仍不清楚这类元素是否活跃地参与生物地球化学循环。

除了这三种主要的分布类型外,还有其他的分布类型。例如,Al 的垂直分布表现为表层水中浓度很高(主要与外源输入有关),中层水中浓度低(与颗粒吸附有关),而在深层水中浓度又升高(与生物再生有关)。另外一些元素的分布会受到水中氧分布的影响。

值得一提的是近几年所提出的 GEOTRACES 项目(详见网址 <http://www.geotraces.org>)。该国际项目旨在研究微量元素及其同位素的全球海洋生物地球化学循环,包括支配这些元素在海洋分布的通量和过程,以及全球环境变化对元素分布的影响。这一国际性研究计划的目标在于:①确定微量元素及其同位素的水层分布,包括它们的浓度、化学和物理形态,并通过位于各海洋盆地中的大量断面来建立这些分布与传统水力学参数的关系;②评估各金属形态的源、汇和内部循环,更全面地描述对其分布具有调节作用的物理、化学和生物学过程,以及这些过程对全球变化的响应;③通过研究表征古水体环境的地球化学形态,了解起控制作用的相关过程。

Nieboer 和 Richardson (1980) 提出了另一种微量金属的分类方法, 即按照微量金属与配体 (ligand) 的化学结合, 将金属分成三种类型: A 组 (Class A), 它们倾向于与氧原子结合, 结合能力  $F > O > N, Cl > Br > S$ , 这类金属元素包括  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ ; B 组 (Class B), 它们倾向于与硫原子结合, 结合能力  $S > I > Br > N, Cl > O > F$ , 这类金属包括  $Ag^+$ 、 $Au^+$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Cu^+$ 、 $Cd^{2+}$ ; 中间组 (borderline) 介于 A 组和 B 组之间, 包括  $Zn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  和  $Mn^{2+}$ 。

这种分类方法对于人们了解金属的运载和毒性有一定的作用。例如, 许多金属通过促进运输 (facilitated transport) 的方式被细胞吸收, 即跨膜运输时需要蛋白质载体 (通常含硫) 的帮助, 而 B 组金属由于趋于与硫原子结合而具有较高的运载速率。在细胞内, 这些金属也由于趋向于与含硫蛋白质结合而产生毒性效应。这也是金属毒性的研究主要集中在 B 组和中间组的金属的原因。

另一种区分方法是将金属分成硬性酸和软性酸 (hard and soft acid)。硬性酸金属和硬性碱 (hard base) 以离子键结合 (弱态), 而软性酸金属和软性碱 (soft base) 以双键结合。表 1.3 列出了典型的硬性、软性酸碱离子。

表 1.3 典型硬性、软性酸碱离子

类型	离子
硬酸类	$Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Mn^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Cr^{3+}$
中间酸类	$Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Ni^{2+}$
软酸类	$Ag^+$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Cu^+$
硬碱类	$F^-$ , $H_2O$ , $OH^-$ , $SO_4^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $HCO_3^-$
中间碱类	$Cl^-$ , $Br^-$ , $NO_2^-$ , $SO_3^{2-}$
软碱类	$I^-$ , $HS^-$ , $S_2^-$ , $SH$

## 1.2 水体中金属的浓度及其测定

测定环境水体中的金属浓度有很严格的要求, 常规的分析实验室一般难以胜任这项工作。早期水体金属浓度的测定主要存在三个问题: ①样品“污染”, 包括来自采样工具、采样过程、实验室环境和化学品的污染; ②分析仪器检测限过高; ③海水中其他组分 (如盐) 的干扰。

20 世纪 70 年代, 超净技术 (ultra clean technique) 的产生和发展使得准确测定水体中金属浓度成为可能。这些技术避免了水样采集和分析过程的金属污染。所有采样器皿必须由非金属材料制成, 并预先经过严格的酸洗处理 (如  $HCl$ 、 $HNO_3$ )。采样过程中必须遵循严格的要求, 如采水的方向必须在船头, 以避免船身可能带来的污染。实验室分析必须保证在超净环境中进行。对于海水中浓度较低的金属, 可以采用不同方法将金属富集浓缩, 一方面可以减少水体中其他组分的干扰 (如盐), 另一方面可以通过浓缩提高检测水平。例如, 可以采用还原沉淀法将  $Zn$  从海水中富集。对于  $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Ag$



和 Cd, 可以用 Co-APDC 共沉淀预处理水样, 之后用酸溶解 APDC 复合体, 萃取金属, 最后用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 进行分析。这种方法使金属的浓缩比可达 20 倍以上, 极大地提高了检测水平。总汞含量可以通过冷蒸气发生 (cold vapor generation) 和原子荧光光谱法 (atomic fluorescence spectroscopy, AFS) 分析, 水样首先用 BrCl 氧化, 然后用 SnCl<sub>2</sub> 还原成 Hg<sup>0</sup>, 最后将 Hg<sup>0</sup> 用金阱 (gold trap) 收集并测定。

由于分析技术的发展, 现在人们已经可以测定出环境中很低的金属浓度, 如 Cd 的检测水平可以精确到 5ng/L, Cu 可以精确到 50ng/L, Hg 更可以精确到 0.2ng/L。需要指出的是, 我们在比较不同历史时期测定的金属浓度时, 必须充分考虑到这些检测水平的差异。金属浓度随时间下降的趋势 (time trend) 并不一定代表金属的实际浓度下降, 而有可能只是金属分析检测限降低的结果。尽管过去几十年人们对低水平金属的分析取得了极大进展, 但是不同实验室由于采用不同的分析方法, 检测水平仍存在较大的差别。因此不同实验室之间的校正 (inter-calibration) 也显得极为重要。前面所介绍的 GEOTRACES 项目中的一个重要研究内容即为金属测定结果的互相校正。

近一二十年来, 另一类新的分析技术崭露头角。它通过各种络合剂与水体中的金属络合, 再用酸萃取金属, 最后用常规方法 (原子吸收分光光度法或电感耦合等离子体质谱法) 分析金属的浓度。它包括近年来常用的 DGT (diffusive gradients in thin films)<sup>①</sup> 技术。DGT 的基本原理是使用树脂 Chelex Resin 在水胶中 (hydrogels) 吸附金属。使用时可将这种装置放入水体一段时间, 收集并用酸萃取金属。这种方法对于测定在某一预定时间段内的金属浓度具有很高的灵敏度和准确度, 可以避免常见的采样“污染”问题。但是 DGT 技术所测定的是可以与树脂结合的游离 (labile) 部分的金属浓度, 如无机金属 (包括自由离子, 无机结合的金属) 或游离的有机金属。它的局限性在于无法测定很强有机络合的金属。另一种技术则采用被包装在聚丙烯酰胺 (polyacrylamide) 胶内的亚氨基二乙酸 (iminodiacetate) 阳离子交换树脂粒作为络合剂。

相对于水体中金属浓度的分析, 生物体内和颗粒体 (如沉积物) 的金属浓度分析比较容易。常规方法包括消解 (酸式消解、碱式消解或微波消解) 和酸化 (沉积物)。关于沉积物金属的分析下文将有详细介绍。

Bruland (1983) 总结了典型大洋区金属的浓度 (表 1.4)。尽管目前有不少关于中国海区水体中金属浓度的报道, 如 Wen 等 (2006) 曾对中国南海的金属浓度进行分析测定, 但是我们并不清楚分析测定过程是否采用了超净技术。此外, 最近 Wan 等 (2008) 测定了锦州湾海水中的金属浓度 (Cu、Pb、Zn、Cd)。其中 Cu 的浓度为 1~5 μg/L, Cd 为 1~3 μg/L, Zn 为 10~60 μg/L。但是这篇报道仍未提及具体的采样技术以及是否使用超净技术。在香港水域 (维多利亚港和南部海域), 有研究者使用超净技术对海水中各种金属的浓度进行了测定。这也是本书作者所知的目前唯一使用超净技术对中国水域水体金属浓度的测定。他们的结果表明, 水中溶解态的金属浓度通常很低, 但存在着显著的空间差异。采样站点的位置如图 1.5 所示。水中金属的总浓度 (包

<sup>①</sup> www.dgtresearch.com



括溶解态和颗粒态), 溶解态的金属浓度以及总浓度与溶解态金属浓度的比值详如图 1.6 至图 1.8 所示。

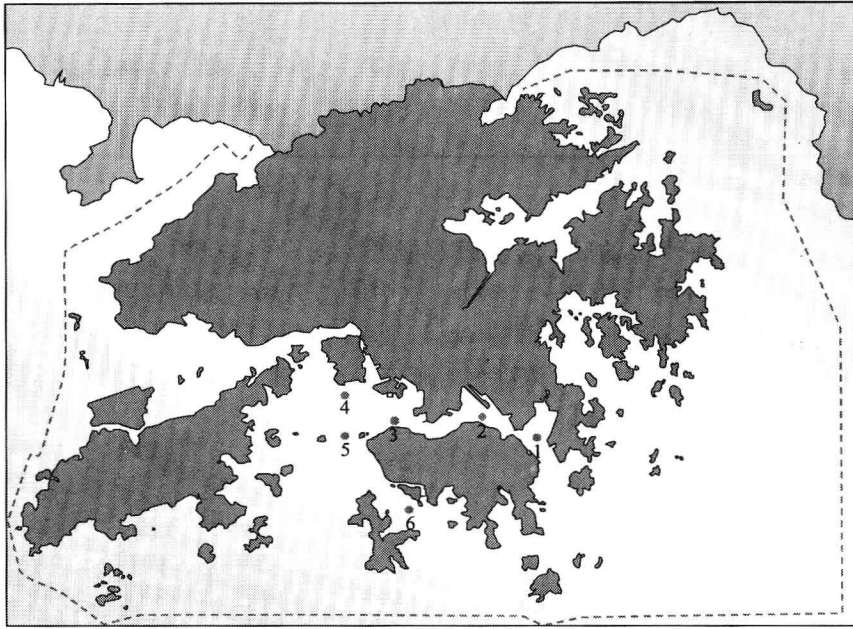


图 1.5 香港沿海水体金属分析采样站点 (采用金属超净技术)

1~5 站点为维多利亚港, 6 站点为香港南部海域

表 1.4 典型大洋区金属元素的浓度和形态

元素	水体中主要形态	35‰海水中的浓度范围与平均浓度
Li	$\text{Li}^+$	25 $\mu\text{mol}/\text{kg}$
Na	$\text{Na}^+$	0.468 mol/kg
Mg	$\text{Mg}^{2+}$	53.2 mmol/kg
Al	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , $\text{Al}(\text{OH})_3^0$	5~40 (20) mmol/kg
K	$\text{K}^+$	10.2 mmol/kg
Ca	$\text{Ca}^{2+}$	10.3 mmol/kg
Cr	$\text{CrO}_4^{2-}$ , $\text{NaCrO}_4^-$	2~5 (4) nmol/kg
Mn	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{MnCl}^+$	0.2~3 (0.5) nmol/kg
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	0.1~2.5 (1) nmol/kg
Co	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{CoCO}_3^0$ , $\text{CoCl}^+$	0.01~0.1 (0.02) nmol/kg
Ni	$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{NiCO}_3^0$ , $\text{NiCl}^-$	2~12 (8) nmol/kg
Cu	$\text{CuCO}_3^0$ , $\text{CuOH}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$	0.5~6 (4) nmol/kg
Zn	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{ZnOH}^+$ , $\text{ZnCO}_3^-$ , $\text{ZnCl}^+$	0.05~9 (6) nmol/kg
Ge	$\text{H}_4\text{GeO}_4$ , $\text{H}_3\text{GeO}_4^-$	7~115 (70) pmol/kg
As	$\text{HAsO}_4^{2-}$	15~25 (23) nmol/kg
Se	$\text{SeO}_4^{2-}$ , $\text{SeO}_3^{2-}$ , $\text{HSeO}_3^-$	0.5~2.3 (1.7) nmol/kg
Rb	$\text{Rb}^+$	1.4 $\mu\text{mol}/\text{kg}$