

污 染 物 向 海 洋 环 境 轉 移

〈美〉R. A. 杜 斯 等 著

污染物向海洋环境轉移

〔美〕R·A·杜斯等著

翁杰译

林硕田 王尊本校

厦门大学科技情报研究室印

• 1979 •

译者序

《污染物向海洋环境转移》一书系[美]R. A. 杜斯等人所著，主要综述了痕量金属、氯代烃及石油烃经由大气、河流、污水和河口进入海洋环境的转移过程，以及在海洋环境中物理、化学及生物的转移过程。书后附录中介绍了国际海洋调查十年规划中美国国家科学基金会污染物转移协作为成员和研究成果的出版物，还附有118篇文献。本书可供环境科学、海洋化学、海洋生物学、气象学和水道测量学工作者参考。

本书前半部分由林硕田老师（厦门大学物理化学研究所）校对，后半部分由王尊本同志（厦门大学化学系）校对；在定稿过程中，本教研室吴瑜端老师对序言和介绍部分，福建师范大学化学系朱则善同志对物理、化学转移部分，本系海洋生物教研室罗会明同志对生物转移部分均提过宝贵的修改意见；国家海洋局海洋科技情报研究所提供原版图书，谨此一併致谢。

《海洋有机化学将来研究的一些课题》一文是“海洋有机化学概念”和“海洋有机化学及有关生物化学的问题”两个专题讨论会的会议报告，它介绍了八十年代海洋有机化学科学研究的总的方向，着重从碳循环的产生、迁移和转换三个方面概述海洋中有机物质与生物、物理及地球化学等过程的关系，颇有参考价值。此译文经林硕田老师在百忙中抽出时间校对。现将此文附于这本小册子之后，作为参考资料。由于译者水平有限，错误之处请批评指正。

厦大海洋系海洋化学教研室 翁 杰 七九年夏

《污染物向海洋环境转移》

目 录

序 言.....	(1)
引言和介绍.....	(2)
介 绍	
概括介绍.....	(3)
专题介绍.....	(4)
痕量金属规划完成的情况.....	(5)
互校准和标准化	
向海洋环境转移过程	
大气转移.....	(7)
河流、污水和河口的转移.....	(13)
海洋环境中的转移过程	
物理和化学的转移.....	(17)
生物的转移.....	(20)
氯代烃和石油烃规划完成的情况.....	(24)
互校准和标准化	
向海洋环境转移过程	
大气转移.....	(25)
河流、污水和河口的转移.....	(31)

倾 弃.....	(33)
----------	------

海洋环境中的转移过程

物理和化学的转移.....	(34)
---------------	------

生物的转移.....	(43)
------------	------

结 束 语.....	(48)
------------	------

文 献.....	(51)
----------	------

附 录.....	(54)
----------	------

1、NSF/IDOE污染物转移规划执行委员会

2、NSF/IDOE污染物转移现行资助(1972—74)

3、NSF/IDOE污染物转移规划的成果出版物

4、NSF/IDOE污染物转移协作组参加者一览表

* * * *

海洋有机化学将来研究的一些课题 (66)

(原载 Mar. Chem., 6, 375—382(1978).)

会议报告, [美]R·B·Gagosian 等人)

序 言

执行国际海洋调查十年规划 (International Decade of Ocean Exploration) 的美国国家科学基金会 (National Science Foundation) 中从事为期两年的污染物转移规划研究的许多科学家, 于1974年1月11—12日在得克萨斯州的阿兰萨斯港召开协作组会。这个报告综述了他们的文献报告和他们的讨论以及关于今后研究的介绍。由于时间和篇幅的限制, 这本书不包括这些研究者所积累的资料, 也不是一篇文献的述评。读者可以写信给各个研究者索取详尽的科学论文。污染物转移规划中头两年里主要的研究着重于痕量金属、石油烃与氯代烃经由大气、河流、污水与工业排放以及倾弃输入到海洋。也已开始研究关于这些污染物在海洋环境中的化学形式和降解作用。生物研究已有计划地调查污染物通过生物体吸收的机理, 来说明经过食物网转移是正确的并且来确定生物体在污染物漂移中作用的数量。不到两年, 这些调查者在所有这些领域已经取得显著的进展。

加速发展自然资源和增加使用海洋倾弃, 对海洋环境质量研究是十分必要的。幸而, 国际海洋调查十年规划 (IDOE) 中, 美国国家科学基金会 (NSF) 为海洋科学家提供资金, 使其能从事此项研究。也多亏得克萨斯州立大学海洋科学研究所作为这个协作会的主人。H·温多姆担任这个会的重金属分组主席, T·布特勒与 R·里斯布拉夫共同担任石油烃与氯代烃分组的主席。T·斯特恩斯, L·安德森和 L·布尔斯在准备这一报告中提供了非常宝贵的技术术语和协作编辑。

Robert · A · 杜斯。

引言和介绍

国际海洋调查十年规划中的美国国家科学基金会污染物转移规划，其目标是测定控制着污染物向海洋以及在海洋内转移速率的机理和鉴定影响转移过程的主要环境因素。对预报污染物在海洋环境中的分布并估价未来的海洋污染，上述资料是必需的。研究海洋环境中的转移过程的重要性及其基本原理，在《海洋环境的质量》一书中已有充分的叙述（美国国家科学院，1971）。

下面扼要报告污染物转移规划头两年的研究成果。这个报告也包括从事此规划工作中关于本领域的科学家们今后的研究所作的概括介绍和专题介绍。

污染物转移规划的科学成就分两章讨论：痕量金属及氯代烃与石油烃。在这两章中都有目前正在进行的和计划进行的相互校准和标准化程序的描述。也包括对痕量金属及氯代烃与石油烃进入海洋环境的转移过程（例如，大气、河流、污水和河口转移）以及在海洋环境里面的转移过程（例如，在水柱和沉积物中的物理和化学的转移以及生物的转移）研究的讨论。如要了解本报告中所述研究计划的任何细节时，读者可与列于附录2中的主要研究人联系。本计划研究成果的科学出版物列于附录3。

介 紹

下面概括的和专题的介绍不意味叙述或略述研究污染物进入海洋环埤和在海洋环埤中转移的全部计划。这已在达勒姆 (Durham), 新罕布什尔州 (New Hampshire) 会议 (美国国家科学院, 1971) 完成了并且那时起草拟出的规划之大部分正在依不久制定的国际海洋调查十年规划中美国国家科学基金会污染物转移规划进行。下面所介绍的或是本规划所缺或是须在本规划中更深入的研究是阿兰萨斯港讨论会的参加者在鉴定区域做的, 本规划今后可另外的强调。

概 括 介 紹

1、建立一个污染物转移规划执行委员会, 它由此规划的几个参加者与一些外界专家组成。委员会将承担的主要责任是发展计划的远程目标, 调整和沟通各种个别规划朝向总目标以及鉴别规划中的薄弱领域。它还要使污染物转移规划同 IDOE 环埤质量规划的其它主要组成部分协调并 根据需要担负开始相互校准和标准化的规划——这是环埤中任何其它化学物质研究的特定部分。

2、各种污染物当它们输入海洋和在海洋环埤中转移过程的化学形式和稳定性的测试方法的研究和应用。目前知识中这个空白必须填补才能充分地测定生物和物理的转移过程的机理。

3、设计现场程序来测定各种污染物通过不同途径 (例如大气、河流等) 输入海洋和在海洋环埤中 (例如, 沉积作用、生物吸收等) 通量。对于那些既是天然存在又是人类活动结果的物质应制定研究区别它们输入通量的方法。

4、可能时，建立预报模型，以确定污染物向海洋输入和在海洋环坳中各种储存器里的转移率。当这些模型中有一些只适用于某污染物或某转移过程时，较通用的模型在今后预测污染物转移过程是更重要的。

5、考虑到海洋环坳中污染物的归宿。它不仅应包括不可降解污染物的最终休止处，还应包括有机污染物通过各种类型化学反应的降解细节。关于在海中代谢衍生物的鉴定，降解途径和各种物理相之间的分配是需要更多的资料。

专 题 介 绍

1、研究出一些方法来更加精确地区别海洋环坳中生物所产生的烃和石油烃并测定那些化合物是两种来源所共有的。为了完成这个目的，继续关于烃类来自海洋生物体的生源说和生源烃通过食物网传递，它们的代谢与降解作用等基础研究。

2、为解决目前不能确定的有关这个争论的课题，要继续对有机和金属污染物的食物网（food—web）作扩大的研究。这些研究应包括已知食物链（food—chains）的现场研究和严密控制的实验室研究两方面。

3、调查潜在的有害有机污染物，如低分子量烃类、低分子量氯代烃类、六氯苯和含杂环的石油组分。这些化合物是一大类人工合成有机物质的成员，就其对海洋环坳的潜在效应来说这些化合物目前很少受到注意或被忽视。

4、测定污染物点源的贡献，特别是海洋倾弃并评价它们的意义。

5、研究大气污染物包括有机和无机物质，在蒸气相与

海洋大气中颗粒之间的分布。在了解许多这些物质从大气向海洋环境迁移过程，气体与颗粒间的反应知识也是重要的。

6、海洋中痕量金属同有机物质的络合作用或痕量金属与海洋中颗粒矿物质的络合作用的测定应获得关于金属的物理转移，特别是颗粒相的转移与更准确的停留时间的资料。

7、测量海洋生物体中的某些器官和组织中金属、氯代烃和石油烃的浓度，这将提供关于有机体内转移途径和转移机理的有价值的资料。

8、所有污染物向沉积层的转移和这些污染物在沉积后再扩散到海洋环境中的估算。在本计划中大量忽视了的水—沉积物交界的转移过程必须加以阐明。

痕量金属规划完成的情况

在海洋环境中重金属污染的鉴定是困难的。天然输入可能等于或超过人为的输入，但因缺乏工业革命前的基线数据，要评价人类的影响是困难的。即使由于人类的影响金属的浓度不立刻升高，继续的研究对预测随着工艺的发展人类今后输入的影响是关键的。

富集水平变化研究是重要的，与合成的污染物质（如氯代烃）相反，海洋环境的重金属污染可通过转移过程的研究最好地理解。例如，在全世界海和海洋的沿岸地区已明确地鉴定了金属污染。在一些情形下这样的污染导致了贝类（Shellfish）和其它渔业的财政上损失而且在个别情况已危害到人类的健康。要更清楚地了解关于整个海洋生态系统这些日益增长的长期影响情况，需要我们理解海洋环境中金属转移的过程。在大洋中与铅污染有关的问题，也还未解决。

在大洋鱼，例如金枪鱼 (tuna) 和箭鱼 (Swordfish) 中，汞位提高的原因仍是争论的课题。这些和有关问题的解决只有通过重金属转移过程的理解才能获得。

互校准和标准化

互校准研究是任一环境质量规划的关键性部分；由不同实验室获得的结果必须在同样可信程度下作对比。当标准化物质，象美国国家标准局 (NBS) 的果园叶、金枪鱼粗粉和牛类的肝这样一类时，由参与的实验室进行了分析，初始的痕量金属互校准计划是国际海洋调查十年规划基线研究计划的一部分。这个初始的研究指出在参与的实验室的早期分析方法中，许多缺点和错误而引起可信性重要的改进。在污染物转移规划中各种被分析的样品基质（即：生物体、沉积物、海水、大气的颗粒等）一般地一或二种试样是不满足全部规划的目标。因此，满足污染物转移规划中各种组分的特殊要求，互校准和标准化的连续计划是今后发展规划的一个很重要的部分。

18个月来，所有实验室都参加了海水中铅的专题讨论会作为从重金属转移研究得来质量控制资料的第一步，(Potterson(帕特森), 1974)。在含很低铅的标定浓度海水试样中，其分布的严格要求是装运容器不污染样品。加州 (California) 理工学院一研究小组为这个研究研制出用于清洗FEP聚四氟乙烯盛器的一个可信方法。在低污染级实验室进行的清洗操作，用了热浓硝酸连续处理 6 至 10 天，继之以在酸化的超纯水中再浸泡 3 至 5 天。所有操作均用不锈钢钳和无滑石粉手套。如果海水试样在被船运送参与分析之前，

用少量超纯盐酸调节至 pH 为 1，则涉及铅在溶解相和颗粒相之间的分配与在盛器壁上的吸附问题大大地消除了。铅浓度用同位素稀释分析技术标定了四个试样，在讨论会参加者中传了 6 个月以上。参加者用原子吸收光谱和阳极溶出伏安法技术来分析试样。用这些方法所得结果与同位素稀释——质谱分析所得结果不相符合。误差的主要来源似乎是由于当在原子吸收光谱和阳极溶出实验室里分析期间的铅污染。

在这个程序中所得分析结果都是通过所有参加 1973 年秋在加州理工学院举行的会议上评定的。参加者一致同意修改他们的程序，以较大地改进他们铅分析的准确度。他们也同意会议继续召开直至一些研究者表明了运用原子吸收光谱与/或阳极溶出伏安法技术可借地测定海水中铅的能力。将继续铅的互校准程序，其它痕量金属也将同样地被评价。

向海洋环境的转移过程

大气转移

国际海洋调查十年规划中美国国家科学基金会关于海洋环境质量方面的达勒姆 (Durham) 讨论会 (美国国家科学院, 1971) 确认大气可能成为金属的和有机的污染物向大洋区转移重大的但未大量研究的途径。作为污染物转移规划的一部分, 罗得岛 (Rhode Island) 大学已开始调查研究这些物质向北大西洋的大洋区上面的大气转移以及它们在海洋表面的沉积作用。

在遥远地区大气痕量物质研究的一个关键部分是发展无局部污染试样的收集能力并且罗得岛小组 [杜斯 (Duce) 等

人, 1974] 已研制出用于不污染的大气取样之先进规程。供本研究用的主要大气取样地点是位于百慕大 (Bermuda) 西南海岸上20米高的无电梯塔。为了避免收集岛上所产生的污染, 在塔上收集试样系通过风向和空气中凝结核数目 (可以表现出局部的污染) 的自动控制。试样的收集只在无风时, 水和凝结核计数接近于海洋空气的本底值: 每立方厘米2至300。在所有其它条件下, 采集装置自动关闭, 且保护门盖住收集器以防止局部污染。

罗得岛大学“三叉戟”号 (Trident) 科学调查船在包括北大西洋广阔区域的12次巡航中已收集了附加的大气试样 (图1)

“三叉戟”号调查船的大气取样是在装于船首8米高A形架塔顶上进行。与在百慕大 (Bermuda) 取样类似, 在船塔上使用取样的风向控制。在同马里兰 (Maryland) 州立大学联合的规划中, 亦已在地理上的南极建立起一个全自动化的大气取样站 [佐勒 (Zoller) 等人, 1974]。

至今, 大气痕量金属研究结果启示: 除了从海水得来的碱—碱土金属以外 (霍夫曼, 霍夫曼和杜斯, 1974), 在大洋和在南极洲测得的多数大气的痕量金属系来源于正常的地壳风化。然而, 发现了好几个痕量金属的浓度却远远超过由地壳来源所预测的浓度。取以高浓度存在于地壳的铝作为基准元素, 可以用它计算出每个元素在大气相对于地壳的富集因素 (EF):

$$EF = (X/Al)_{atm} / (X/Al)_{Crust} \quad (1)$$

如果对任一元素X, EF接近于1则表示该元素来源于地壳的风化。从北大西洋上西风带 (北30°N) 和从南极洲收集

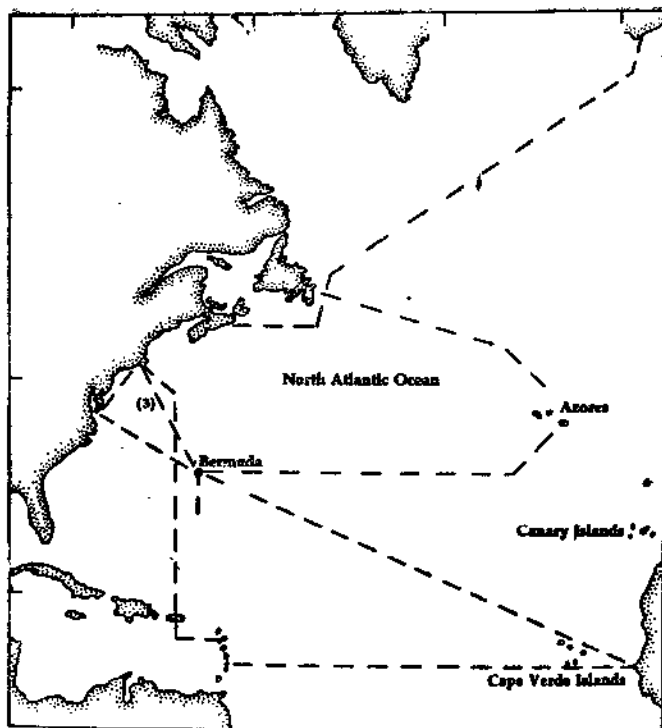


Figure 1. Atmospheric sampling areas covered by R/V Trident on 12 cruises from May, 1970, to October, 1973.

的试样其计算的富集因素的几何平均值表示于表 1。这些 EF 值表明大多数这些痕量金属，即钪、钍、钇、铈、镧、铁、铜、钴和铝是来自正常地壳的侵蚀。发现的高钒富集多半是在北大西洋而不在南极洲，由于北美东海沿岸燃烧含高浓度钒卟啉络合物（Porphyrin Complexes）的重燃料油产生的

表1 重金属在大气颗粒中相对于地壳的富集

元 素	富 集 因 素 (EF)	
	南 极	北大西洋西风带
钪	0.8	1.1
钍	0.9	—
铝	1.0	1.0
钇	1.3	—
铀	1.4	1.9
镉	1.9	—
铁	2.1	1.1
铜	2.2	—
钴	4.7	3.5
钒	1.4	13
锌	69	40
铜	93	84
镉	—	300
铈	1300	3000
铅	2500	2300
硒	1800	16000

依照 佐勒等人 (1974) 和杜斯等人 (1974)。

钒所起的。然而，元素锌、铜、铈、铅和硒（以及北大西洋上的镉）都大大地富集在大气里。在这两个地点这些元素的富集因素也是十分相似的。由于大气微粒短的停留时间（至多

几周），北和南半球之间长的对流层混合时间（约计一年）以及这些元素大部分人为原因在北半球的事实，因此断定许多具有高的富集因素的元素可能是天然的而不是人为的来源。也应注意到，可能除铜之外这些富集元素它们的无机形态都比其它金属易挥发并且属于最可能形成稳定碳—金属键的金属之列。这些元素中的几个，其高大气浓度的可能天然来源可能是某种高温过程，如火山活动或通过如甲基化作用过程的元素之生物移动。

应指出以上的结论不适用于铅，而在此两个地点铅富集值的密切符合或许是巧合性的。在百慕大塔，利用改进了的收集技术的新近测量认为海区上面本底大气铅的浓度由于收集试样和分析过程的污染而可能大大地低于罗得岛小组及其它先前测得的。最近在这地点已经测定了每立方米低于0.1微克的大气铅浓度（杜斯和霍夫曼，未发表资料）。

罗得岛大气迁移规划的一个重要部分是评价相对于大气颗粒性物质中浓度的海面微层中颗粒性物质的化学组成与浓度（杜斯等人，1972）。用加勒特（Garrett，1965）滤膜技术采集海面上部100至300微米试样。至今，调查过的表面微层中所有颗粒重金属（铅、铝、铁、钒、铜、镉、铬和锰）比之表面下约20至30厘米的水都大为富集。在“三叉戟”号从达克（Daker）到百慕大（Bermuda）巡航中找到的这些颗粒痕量金属的典型表面微层和表面下层的浓度示于图2。然而，似乎只在具有极高大气颗粒负载的地区，如在东北交替换位西非的撒哈拉（Sahara）沙漠羽状灰尘，大气颗粒的直接沉积作用才影响的表面微层多数痕量金属颗粒富集（霍

夫曼等人, 1974)。其它区域例如百慕大 (Bermuda) 和亚速尔群岛 (Azores) 之间, 具有表面微层中相当类似的富

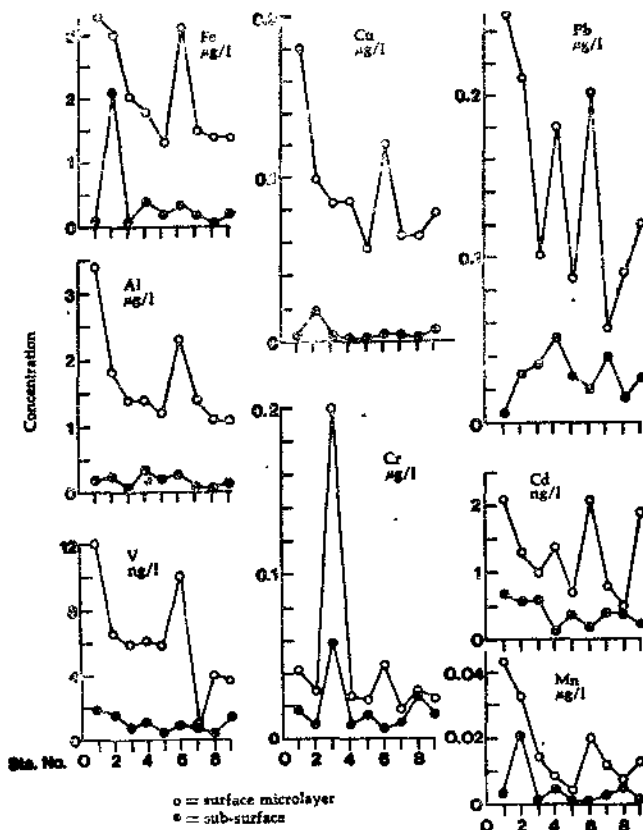


Figure 2. Oceanic particulate trace metal concentrations between Dakar (left) and Bermuda (right). Data obtained from a cruise of R/V Trident (February, 1972). Open circles represent surface microlayer concentrations; filled circles represent subsurface (20 to 30 centimeters) concentrations (Hoffman and Duce, unpublished data).