



# 海水中痕量金属元素 对海洋生物作用研究的进展

## ADVANCES OF INVESTIGATION ON THE ACTION OF TRACE METAL IN SEA WATER TO MARINE ORGANISMS

袁有宪 曲克明

(中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071)

Yuan Youxian and Qu Keming

(Yellow Sea Fisheries Research Institute, CAFS, Qingdao 266071)

**关键词** 痕量金属, 海洋生物, 海水

**KEYWORDS** trace metal, marine organisms, sea water

海水中除含有大量元素外,也含有几乎所有的金属元素。这些金属元素中的一部分与常量的氮、磷等营养元素一样被海洋生物所利用,称之为必需元素;一部分不为海洋生物所必需,浓度高时产生毒性,称之为有害元素;还有一部分既不为生物所利用,又不会对生物产生毒性,称之为惰性元素或无生物活性元素。

研究海水中痕量金属元素对海洋生物的作用,不管在海洋环境学、海洋化学生态学,还是海水养殖动植物的营养学上均有重要的学术意义和实用价值。

本文从痕量金属元素的化学海洋学、分析化学、金属元素与海洋生物的关系等方面进行论述,并引用了国内外近几年来的研究结果。旨在为深入研究痕量金属元素对海洋生物影响的行为,利用其有益于海洋生物的性质,避免其对海洋生物的毒性提供理论依据。

### 1 海洋环境中痕量金属元素的浓度和存在形态

#### 1.1 海水中痕量金属元素的分析化学

海水中金属元素的含量,除碱金属和碱土金属外,大都在  $10-0.01\mu\text{g/L}(\times 10^{-9})$ 。因此,不仅对分析方法的要求苛刻,对采样及操作技术的要求亦相当高。一种有足够高灵敏度的分析方法和洁净的采样器皿与严格的操作技术是获得准确数据的关键。随分析技术的发展,海水中痕量金属元素浓度的测得值在下降。表1为1965-1991年一些文献中出现的铝等七种金属元素在海水中的浓度值。要弄清海水中痕量金属元素测得值之所以降低,必须搞清所用分析方法的灵敏度。图1示出了所用分析方法的灵敏度和适用范围。不难想象,采用一种灵敏度不高的分析方法测定海水中痕量金属元素的浓度,想得到准确数据是非常困难的。从图1可以

看出,能满足海水痕量元素测定需要的方法有动力学分析、反向伏安法、无火焰原子吸收、放射分析、气相色谱、中子活化分析、质谱、液相色谱分析和微分电位溶出分析。其中动力学分析不是所有元素都有现成的方法,且操作要求高;放射分析限于放射性元素;中子活化、质谱法,仪器条件难于普及,价格昂贵;气相色谱和液相色谱法已有的现成方法仅适用于少部分元素。反向伏安法,无火焰原子吸收和微分电位溶出分析应该说是可以推荐的方法,且目前这几种仪器普及程度高。顾宏堪等[1973;1974]在国内外首先创立了反向伏安法;袁有宪等[1993]首先使用了微分电位溶出分析;后者较前者的灵敏度约高一个数量级。从表1的数值可看出,采样地点相同时,测得值趋于下降。1965—1982年的数值为大洋海水。1986年的数值为太平洋海水;1991年的数值为青岛近岸海水。两年的数值差别不大,显然是不妥的,从环境污染因素考虑。青岛近岸海水中的痕量元素应远远高出大洋海水。这足以说明是分析方法的准确性所决定的。

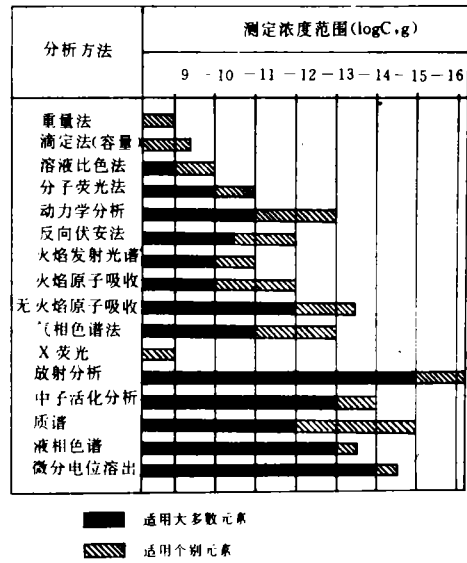


图1 痕量元素的分析方法适应范围

Fig. 1 Methods of trace element analysis

表1 海水中痕量元素的估算平均值( $\mu\text{g/L}$ )Table 1 Mean concentrations of trace metals in seawater ( $\mu\text{g/L}$ )

元素	1965年	1975年	1982年	1986年	1991年
Al	10	2	0.8	—	—
Mn	2	0.2	0.2	—	—
Ni	2	1.7	0.4	—	—
Cu	3	0.5	0.2	0.4—0.6	0.3—2.1
Zn	10	4.9	0.4	3.0—5.0	0.9—12.5
Pb	0.03	0.03	0.01	0.01—0.03	0.1—4.5
Cd	0.11	0.1	0.08	0.05—0.06	0.01—0.13

## 1.2 海水中痕量金属元素的形态

海水中金属元素的存在形态是决定其生物活性的根本。因此,在研究痕量金属元素对海洋生物作用、及海洋环境化学时,必须搞清楚它的存在形态。图2为海水中痕量金属元素存在形态及其区分方法。图3为海水中某些金属元素化学形态变化的估计。根据计算和实验测定,在纯净海水中(无有机络合物存在),锌的无机活度系数为 $10^{-1.0}$ ,铜的活度系数为 $10^{-1.80}$ ,即锌的活度为可溶性浓度的1/10,铜的活度为可溶性浓度的1.6/100。因此,研究金属离子对海洋生物的影响,采用在海水中直接加入金属溶液的方法是极不恰当的。一是忽视了海水中的背景值;二是忽视了海水中金属元素的存在形态,后者更为重要。顾宏堪[1991]曾指出,我国现行的渔业水质标准所规定的金属离子浓度值偏高,必须修订,其原因就在于此。

## 2 海水中金属元素与浮游植物的关系

早在六十年代初期,朱树屏、刘卓等人[1964]就进行了土壤浸出液中的灰分、钴对单胞藻作用的定性研究。Sunda[1990]等系统研究了海水中金属元素与浮游植物之间的关系。用严格的分析技术和化学热力学

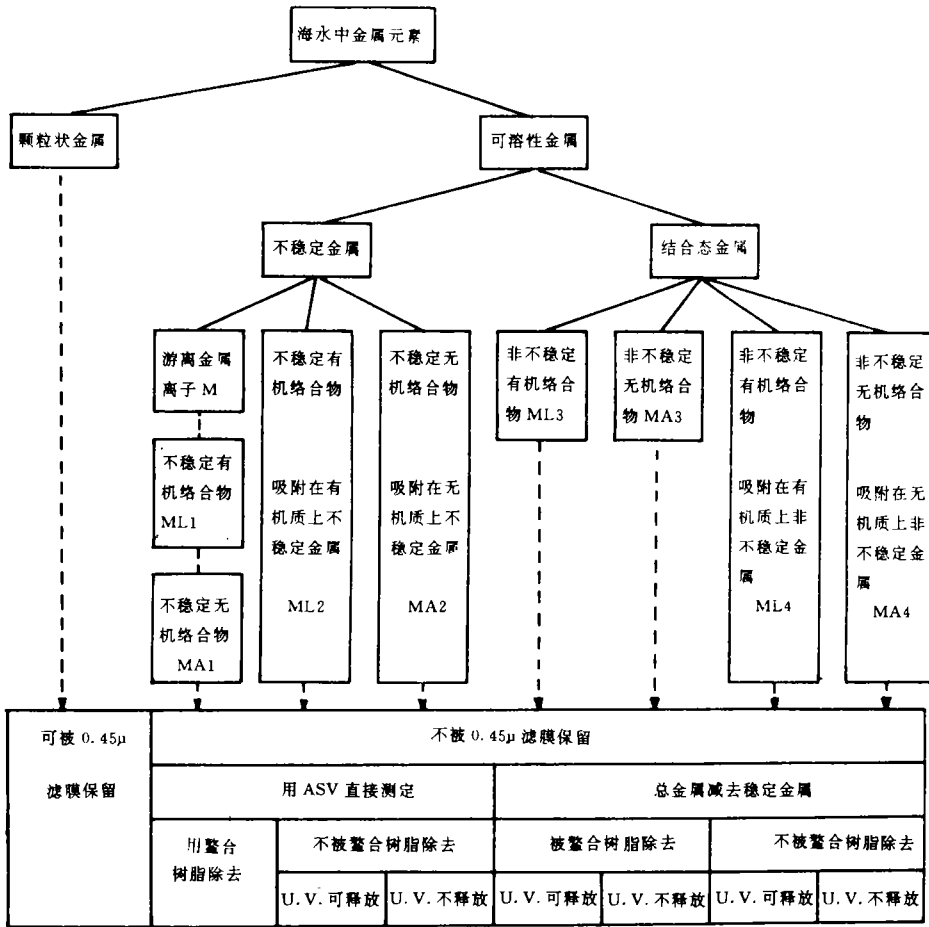


图 2 海水中痕量金属元素化学形态的区分

Fig. 2 Differentiation of chemical species of trace metals in sea water

计算了痕量金属离子活度及对海洋浮游植物的作用,总结了痕量元素与海洋生物作用的概念图(图 4)。

陈贞奋[1985]研究了四种金属对牟氏角毛藻的影响,但工作时未进行任何水处理,因而,得到结果过高,偏离实际情况,不宜采用。袁有宪等[1993, 1995]进行了铜、锌离子活度对球等鞭金藻和牟氏角毛藻生长繁殖的影响。找出了铜、锌离子对这两种藻的最佳活度。铜离子在低活度下不利于藻类生长繁殖,高活度下表现出毒性。最佳活度为  $10^{-10.80} - 10^{-8.80}$  mol/L。锌离子只在高活度下表现出对藻类生长不利。表 2 为实验第七天测定的结果。

表 2 铜、锌离子活度对球等鞭金藻的影响

Table 2 Effects of copper and zinc ions on growth of *Isochrysis galbana*

铜离子活度 (mol/L)	细胞密度 (cell/ml, 万)	锌离子活度 (mol/L)	细胞密度 (cell/ml, 万)
0	499.1 ± 7.6	0	434.2 ± 6.0
10-10.80	511.6 ± 14.6	10-8.00	442.8 ± 7.5
10-9.80	522.4 ± 9.7	10-7.00	454.4 ± 4.3
10-8.80	509.3 ± 4.1	10-6.00	443.4 ± 7.8
10-7.80	463.0 ± 6.0	10-5.00	367.9 ± 19.7

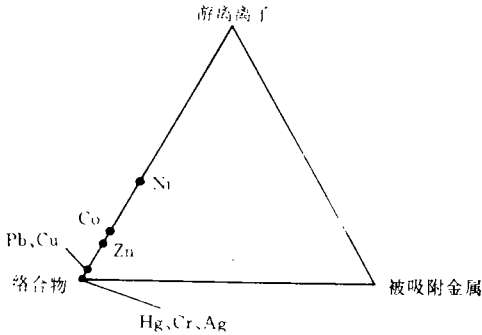


图 3 海水中几种金属元素化学形态变化的估计

Fig. 3 Evaluation of the change in chemical species of selected trace metals from a seawater

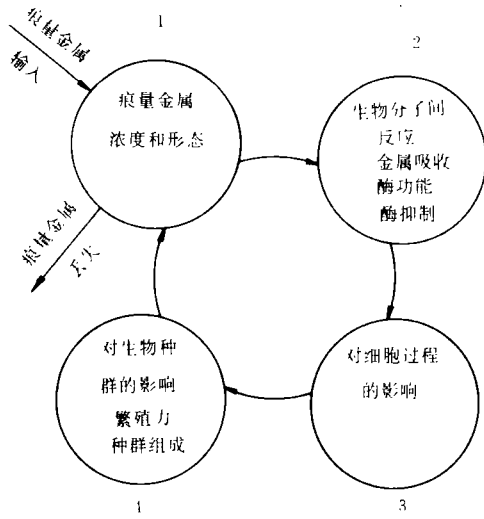


图 4 痕量金属与海洋藻类作用的概念图

Fig. 4 Conceptual diagram for the interaction between trace metals and marine algae

Sunda [1990]认为铁、锰、锌、铜、钴、钼和镍是重要的微量成分;铅、银、汞是生物抑制剂,没有代谢作用;铜、锰、锌、镍三种元素在较高活度时也具有抑制作用。

### 2.1 制约生物可获性的化学形态

自七十年代中期以来,Sunda 等[1976,1981]、Anderson 和 Morel[1978,1982]以及 Jackson 和 Morgen [1978]开始研究不同化学形态的金属元素对海洋生物的作用。主要进行了三个方面的工作:一是吸收,二是毒性,三是营养限制。结论是痕量金属元素的生物可获性与其说由其总浓度或特殊有机络合物决定,不如说是由自由离子活度所决定。 $Cu^{2+}$ 的活度为  $10^{-8}mol/L$  时聚生角毛藻(*Chaetoceros socialis*)的生长速度很慢 [Jscckson 和 Morgen,1978]; $Cu^{2+}$ 为  $10^{-9.7}mol/L$  时涡边毛藻(*Gonyaulax tamarensira*)的细胞全部失去活动能力[Anderson 和 Morel,1978]; $Cu^{2+}$ 为  $10^{-11}mol/L$  时,海链藻(*Thalassiosira weissflogii* 和 *T. pseudonana*)降低生长率 30%, $Zn^{2+}$   $10^{-11}-10^{-9}mol/L$  时对海链藻影响很少[Sunda 等,1987]。Sunda 建立了如图 5 所示的模型。

### 2.2 痕量金属为限制营养成分

对藻类生理具有重要作用的必需微量成分有铁、锰、锌、铜、钴、钼和镍,这些金属大部分参与不同类型的数十种酶过程。铁是叶绿素和藻胆蛋白的必需元素;锰在光合系统中作为基态电子受体对有毒的过氧化自由基化学破坏起了重要作用。铁和钼对固氮和亚硝酸盐的还原起重要作用。表 3 为含痕量金属元素辅助因子酶和氧化还原蛋白及其功能[Sunda,1990]。

### 2.3 痕量元素竞争与毒性

除起营养作用外,某些痕量元素由于在高浓度下的毒性而抑制浮游植物的生长。如汞、银、铅不具备已知的生理功能,相反影响生长;另一些金属,如铜、锌,在较高游离离子活度下,具有明显的毒性。如图 6 所示,在游离离子中间浓度中对藻类生长是最佳的,升高或降低都表现出对生长不利。有竞争离子存在时,这个范围将减小。

### 2.4 植物对痕量元素化学的影响

痕量金属元素与海洋生物种群是相互作用的,也就是说不仅痕量元素对植物有影响,反过来植物也影响

痕量元素的化学行为,特别是在研究元素海洋地球化学时更为重要。植物会影响某些痕量金属(如铁、锌、镍、铜、镉)和多数营养盐的垂直分布,且海水中痕量金属的浓度也受生物控制。Waite 和 Morel[1984]认为,铁的氢氧化物和氧化物的光还原溶解,这个过程增加了可溶性 Fe(II)和 Fe(III)的形态,因而增加了藻细胞对铁的可获性。同样的过程也发生在锰上。

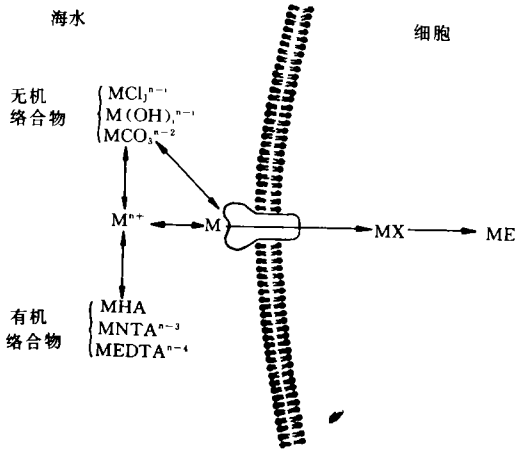


图5 海水中痕量金属的形态与细胞金属离子吸收的相互关系

Fig. 5 Schematic diagram for the interrelationship between trace metal speciation in seawater and cellular metal ion uptake

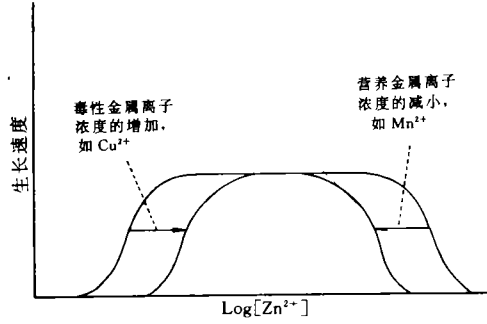


图6 竞争毒性离子浓度的增加对锌离子限制生长速度的影响、营养金属离子浓度的降低对锌离子抑制生长速度的影响

Fig. 6 Effect of the increase of concentration of competing "toxic" metal ions on zinc limitation of growth rate and the decrease of nutrient metal ion concentrations on zinc inhibition of growth rate.

表3 一些含痕量金属辅助因子的酶和氧化还原蛋白

Table 3 Some enzymes and redox proteins containing trace metal cofactors

金属元素	酶	功能
Fe	细胞色素 f	光合电子转移
	细胞色素 b、c	呼吸和光合作用中电子转移
	铁氧化还原蛋白	光合作用和固氮作用中电子转移
	铁-硫蛋白	光合作用和呼吸作用电子转移
	过氧化氢酶	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解成 H <sub>2</sub> O 和 O <sub>2</sub>
	过氧化物酶	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 还原成 H <sub>2</sub> O
	螯合酶	卟啉和藻蛋白合成
Fe 和 Mo	硝酸盐还原酶	固氮
	硝酸盐和亚硝酸盐还原酶	硝酸盐还原成氨
Mn 和 Fe	歧化酶	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> 自由基到 O <sub>2</sub> 和 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 的重新分配
Mn	O <sub>2</sub> 释放酶	光合作用中水氧化成 O <sub>2</sub>
Zn	DNA 和 RNA 聚合酶	核酸复制和描述
	碳酸酐酶	CO <sub>2</sub> 的水合和脱水
	碱磷酸酶	磷酸脂水解
	质体兰素	光合作用中电子转移
Cu	细胞色素 c 氧化酶	线粒体电子转移
	抗坏血酸氧化酶	抗坏血酸氧化和还原
	VB <sub>12</sub>	碳和氢传递反应
Ni	尿素酶	脲的合成

### 3 痕量金属对海洋细菌的影响

Gillespie 和 Vaccaro[1978]报道,铜在低于  $1-2\mu\text{g/L}$  时已对海洋细菌产生毒性,但也是细菌生长和代谢的必需元素。他们用细菌作为痕量铜离子活度检测的指示生物。Sunda 和 Gillespie[1979]报道了广盐性菌对铜离子活度的反应,生长最适浓度为  $10^{-10}\text{mol/L}$   $\text{Cu}^{2+}$ ,而在  $10^{-8}\text{mol/L}$  时不能生存,低于  $10^{-11}\text{mol/L}$  时,亦不利于繁殖。并指出,细菌的成活,只与铜离子的活度有关,与其他形态的铜浓度无关。

### 4 痕量金属对纤毛虫的影响

Stocker 等[1986]研究了铜、锌离子对两种浮游纤毛虫的影响。一种是网纹虫(*Favella sp.*),另一种为浮游纤毛虫(*Balanion sp.*)。也是用氨三乙酸螯合剂来保持铜离子活度。当铜离子活度为  $10^{-10}\text{mol/L}$  时,仅 5 小时的实验,就非正常活动;铜离子活度为  $10^{-12.8}\text{mol/L}$ ,在较长时间的实验中生长速度减慢。在短时间的实验中锌离子本身不能影响两种纤毛虫的正常活动,但与铜共存时,有明显的相互作用。在较长时间的实验结果为,网纹虫生长的铜离子的最佳活度为  $10^{-13}\text{mol/L}$ ,锌为  $10^{-12}\text{mol/L}$  和  $10^{-11}\text{mol/L}$ ,高于此活度时便会抑制纤毛虫的生长。另一种浮游纤毛虫(*Balanion sp.*)的最佳生长速度在锌离子活度最高为  $10^{-10}\text{mol/L}$ ,铜最低为  $10^{-13}-10^{-12}\text{mol/L}$ 。

### 5 痕量金属对对虾和卤虫卵子孵化的影响

在离子活度对海洋生物影响的研究中,多数学者是从生态环境研究角度出发的,但在海洋水产领域的工作较少,且较粗浅。吴影宽等[1988]、曹登官等(1982)对中国对虾(*Penaeus chinensis*)做过一些工作,均是在海水中直接加入金属作为离子浓度进行的。这样做忽视了三个因素,一是海水背景值,这个值往往较高,接近对虾最适值;二是加入值作为离子态值,其实既不是总量又不是离子态值;三是忽视了海水的处理,因不同海域中海水所含的有机物、胶体、浮游生物的量差异太大,即络合容量不同。可以说他们所采用的方法,用不同海域的海水所得到的实验结果相差会很大的。同样,国外学者也是这样做的,如 Lawrence 等[1981]研究的蓝对虾(*P. stylirostris*)受铜、锰、镉的影响。

为了弄清痕量铜、锌离子在中国对虾(*P. chinensis*)育苗系统中的作用,笔者等[1993、1995]研究了铜锌离子活度对对虾卵子、幼体的影响,并与前人的工作作了比较,对海水进行了严格的去重金属处理。海水的处理首先用了微孔滤膜过滤,除去影响离子活度的颗粒、胶体、浮游生物,然后通过螯合树脂除去离子态、不稳

表 4 铜离子活度对对虾卵子孵化和无节幼体变态的影响

Table 4 The effects of activity of cupric ion on the egg hatching and metamorphosis of *P. chinensis*

铜活度(mol/L)	孵化率(%)	无节幼体变态率(%)
0	75.2±11.2	85.6±11.0
$10^{-10.00}$	83.4±11.4	94.6±8.2
$10^{-9.80}$	83.8±12.3	91.8±7.4
$10^{-9.10}$	75.1±9.2	
$10^{-8.80}$	80.6±11.3	92.4±7.4
$10^{-7.80}$	55.7±16.1	0.0±0.0
$10^{-6.80}$	0.0±0.0	

(1)曹登官等,1982。Zn<sup>2+</sup>对对虾幼体发育的影响及 EDTA 钠盐的降解效应。全国海水养殖苗种及饵料学术会议论文报告汇编。中国水产学会。

表5 锌离子活度对对虾卵子孵化和无节幼体变态的影响

Table 5 The effects of activity of zinc ion on the egg hatching and nauplius metamorphosis of *P. chinensis*

锌活度(mol/L)	孵化率(%)	无节幼体变态率(%)
0	50.0±6.8	96.0±5.2
10 <sup>-10.00</sup>	53.3±10.5	93.8±5.7
10 <sup>-9.00</sup>	51.4±8.8	95.6±5.1
10 <sup>-8.00</sup>	47.1±5.0	97.7±6.7
10 <sup>-7.30</sup>	41.3±5.2	
10 <sup>-7.00</sup>	27.7±3.6	10.8±3.4
10 <sup>-6.00</sup>	2.5±2.5	0.0±0.0
10 <sup>-5.00</sup>	0.0±0.0	

定络合态的金属元素。用热力学方程计算了离子活度,最接近于实际情况。表4、表5为铜锌离子活度对中国对虾卵子孵化和无节幼体变态的影响。可看出,对中国对虾卵子孵化和无节幼体变态铜离子活度以 $10^{-10.80}$ — $10^{-8.80}$ mol/L为宜,铜是必需元素。锌离子活度以 $10^{-7.60}$ mol/L为宜。无节幼体阶段对铜、锌离子较卵子孵化阶段更为敏感。

对卤虫卵子孵化和无节幼体变态的实验结果可看出,卤虫卵子孵化和无节幼体变态对铜离子是需要的,但浓度高时产生毒害,适宜活度为 $10^{-10.80}$ — $10^{-7.80}$ mol/L,锌离子活度为 $0$ — $10^{-7.00}$ mol/L。对铜离子不管是需要还是毒性均敏感于锌离子。

## 6 结语

研究海水中痕量金属元素对海洋生物的作用,不仅是海洋环境生态学的重要课题,也是水产养殖水化学的重要任务。前者是从环境保护、治理角度出发,后者则可搞清痕量金属元素的作用,加以预防或利用,使之发挥营养学、化学生态学的作用。

## 参 考 文 献

- [1] 朱树屏等, 1964. 土壤浸出液、维生素 B<sub>12</sub>及钴对新月尼氏藻生长繁殖的影响. 水产学报, 1: 19—38.
- [2] 吴彰宽等, 1988. 二十三种有害物质对对虾的急性致毒试验. 海洋科学, 4: 36—40.
- [3] 陈贞奋, 1985. 四种重金属对牟氏角毛藻和叶绿素含量的影响. 海洋学报, 7: 342—352.
- [4] 袁有宪等, 1993. 海水中锌、铅、镉、铜的微分电位溶出分析. 海洋与湖沼, 24: 45—50.
- [5] ——, 1995. 中国对虾卵子孵化及无节幼体变态对海水环境中铜的需要. 海洋学报, 17: 83—89.
- [6] 顾宏堪等, 1973. 物理涂汞电极单池示差反向极谱. 分析化学, 1: 15—22.
- [7] ——, 1974. 物理涂汞电极单池示差反向极谱. 分析化学, 2: 175—182.
- [8] ——, 1991. 渤、黄、东海海洋化学, 16. 科学出版社(京).
- [9] Anderson, D. M. and F. M. Morel, 1978. Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*. *Limnol. Oceanogr.*, 23: 283—295.
- [10] ——, 1982. The influence of aqueous iron chemistry on the uptake of iron by the coastal diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnol. Oceanogr.*, 27: 789—813.
- [11] Gillespie, P. A. and R. F. Vaccaro, 1978. A bacterial bioassay for measuring the copper—chelation capacity of seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 23: 543—548.
- [12] Jackson, G. A. and J. J. Morgen, 1978. Trace metal—chelator interactions and phytoplankton growth in seawater media. *Limnol. Oceanogr.*, 23: 268—282.
- [13] Lawrence, A. L. et al., 1981. Decreased toxicity of copper and manganese ions to shrimp nauplii (*Penaeus stylirostris*

Stimpson) in the presence of EDTA. *J. World Maricul. Soc.*, **12**: 271—280.

- [14] Stoecker, D. K. *et al.*, 1986. Effect of copper and zinc on two planktonic ciliates. *Mar. Biol.*, **92**: 21—29.
- [15] Sunda, W. G., 1990. Trace metal interactions with marine phytoplankton. *Biol. Oceanogr.*, **6**: 411—442.
- [16] Sunda, W. G. and R. R. L. Guillard, 1976. The relationship between cupric ion activity and toxicity of copper to phytoplankton. *J. Mar. Res.*, **34**: 511—529.
- [17] Sunda, W. G. and P. A. Gillespie, 1979. The response of a marine bacterium to cupric ion and its use to estimate cupric ion activity in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, **37**: 761—777.
- [18] Sunda, W. G. *et al.*, 1981. Phytoplankton growth in nutrient rich seawater: importance of copper—manganese cellular interactions. *J. Mar. Res.*, **39**: 567—586.
- [19] Sunda, W. G. *et al.*, 1987. Effects of cupric and zinc ion activities on the survival and reproduction of marine copepods. *Mar. Biol.*, **92**: 203—210.
- [20] Waite, T. D. *et al.*, 1984. Coulometric study of the redox dynamics of iron in seawater. *Anal. Chem.*, **56**: 787—792.

## 1996 年《水产科学》征订启事

《水产科学》是由辽宁省水产学会主办的水产科技期刊,是全国水产系统核心期刊之一,国内外公开发行人,期刊的内容包括科学试验、生产经验、综述评论、问题探讨、知识讲座、科技工作者建议、渔业管理、生产指导、渔业动态和科普等栏目。读者对象是水产科技人员、各级渔业管理干部和广大渔民。欢迎大家积极订阅,1996 年为双月刊,每期 48 页,定价不变仍为 1.60 元,全年 9.60 元。订阅者请到邮局订阅,邮发代号是:8—164。也可直接汇款到编辑部订阅,地址:大连市黑石礁辽宁省海洋水产研究所《水产科学》编辑部;或通过银行汇款。

开户行:大连建设银行沙河口支行区办 帐号:26144520

联系人:徐晓虹 邮政编码:116023

## 1996 年《科学养鱼》征订启事

《科学养鱼》由中国水产学会和中国水产科学研究院淡水渔业研究中心主办,以刊登海淡水水产实用养殖技术及信息为主,常辟有致富向导、名特水产、病害防治、技术与方法、渔业机械、水产饲料、科研园地等栏目。主要读者对象为渔场职工、水产养殖专业户、基层水产技术人员、各级水产干部、水产院校师生和广大科研人员。本刊为月刊,16 开、48 版、每月 5 日出版,每期定价 2.5 元,全年 30 元,国内外公开发行人。各地邮局均可订阅,邮发代号:28—154。读者也可直接通过邮局汇款到《科学养鱼》编辑部订阅,地址:江苏省无锡市宝界桥,邮编:214081,联系电话:(0510)6701424—2116