

南黄海浒苔和马尾藻中的痕量金属含量

高天赐^{1,2}, 高学鲁^{1,2}, 邢前国¹, 杨波^{1,2}, 卢玉曦^{1,2}

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 本文利用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 测定浒苔和马尾藻中 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Pb、Zn 的含量, 并比较了样品对各金属的富集系数, 对各金属含量进行了主成分分析。结果表明: 浒苔样品中痕量金属平均含量由大到小依次为 Zn > Cu ≈ Mn > As > Cr > Cd > Pb, 马尾藻中依次为 As > Zn > Cu > Mn > Cd > Cr > Pb。浒苔对于各金属富集系数大小顺序由大到小依次为 Cu > Cr ≈ Cd > Zn > Mn > As > Pb, 马尾藻为 As > Cd > Cu > Zn > Cr > Pb ≈ Mn。紫菜和螺旋藻标准物质回收率为 81.95% ~ 108.75% 和 81.43% ~ 109.74%, 两种样品加标回收率分别为 87.88% ~ 104.76% 和 86.11% ~ 112.29%。标准工作曲线线性相关系数均大于 0.999。该方法具有较高的灵敏度, 操作简便, 适用于检测大型海藻中痕量金属的含量, 结果准确。

关键词: ICP-OES; 痕量金属; 浒苔; 马尾藻; 南黄海

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2020)02-0177-06

DOI:10.13634/j.cnki.mes.2020.02.002

Trace metal contents in *Enteromorpha* and *Sargassum* from South Yellow Sea, China

GAO Tian-ci^{1,2}, GAO Xue-lu^{1,2}, XING Qian-guo¹, YANG Bo^{1,2}, LU Yu-xi^{1,2}

(1. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In this research, the contents of As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb and Zn in *Enteromorpha* and *Sargassum* were determined by the Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). The accumulation coefficients of the metals were compared and the principal component analysis was performed. The results indicated that the average contents of trace metals in *Enteromorpha* followed the order: Zn > Cu ≈ Mn > As > Cr > Cd > Pb, while in *Sargassum* they followed the order: As > Zn > Cu > Mn > Cd > Cr > Pb. The accumulation coefficients in *Enteromorpha* followed the order: Cu > Cr ≈ Cd > Zn > Mn > As > Pb, while in *Sargassum* they followed the order: As > Cd > Cu > Zn > Cr > Pb ≈ Mn. The recoveries of target metals in the two certified reference materials used in this research, i. e. *Porphyra* and *Spirulina*, were 81.95% ~ 108.75% and 81.43% ~ 109.74% respectively; the results of spike recovery test on the two reference materials were 87.88% ~ 104.76% and 86.11% ~ 112.29% respectively. The linear correlation coefficients of the standard working curves were all greater than 0.999. The method has high sensitivity and is easy to operate, which is suitable for detecting the contents of trace metals in algae.

Key words: ICP-OES; trace metals; *Enteromorpha*; *Sargassum*; South Yellow Sea

浒苔属 (*Enteromorpha*) 隶属绿藻门 (Chlorophyta)、绿藻纲 (Chlorophyceae)、石莼目 (Ulvales)、石莼科 (Ulvaaceae), 藻体鲜绿色, 细胞壁为单层细胞, 围成中空管, 细胞单核, 片状叶绿体; 马

收稿日期: 2018-09-17, 修订日期: 2018-11-08

基金项目: 国家自然科学基金 (41676171); 青岛国家海洋科学与技术国家实验室 (2016ASKJ02)

作者简介: 高天赐 (1994-) 男, 山东淄博人, 硕士研究生, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: tegao@yic.ac.cn

通讯作者: 高学鲁 (1976-) 男, 山东招远人, 博士, 研究员, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: xlgao@yic.ac.cn

尾藻属(*Sargassum*) , 隶属褐藻门(Phaeophyta)、墨角藻目(Fucales)、马尾藻科(Sargassaceae), 藻体黄褐色, 多细胞体, 大多漂浮在海面或附着在近岸岩石上。二者均广泛分布在海洋水体中, 资源丰富, 富含多糖、蛋白质、维生素、微量元素等, 可用于食用、药用和饲料等^[1-2]。

近年来, 我国黄海海域连续多年发生绿潮灾害。自2007年来, 以浒苔为主的绿潮暴发性的增殖、聚集、形成大规模灾害。造成海洋水体缺氧、鱼虾死亡, 给生态环境带来直接和间接的经济损失。绿潮暴发期间, 在南黄海海域常易于观测到马尾藻^[3]。本文所获取绿藻和褐藻主要是浒苔和马尾藻。

痕量金属污染是一个重要的海洋污染类型, 痕量金属可通过大陆径流、大气沉降、海水交换等进入相关海域。藻类会从海洋环境中吸收、富集痕量金属元素, 其分布广泛、尺寸较大、易于获取和鉴定, 常被用来作为研究海洋金属污染的有效生物。藻类一般只吸收海水中的可溶性金属, 对于颗粒态的金属很难吸收, 故可用于反映海洋水体中溶解性金属含量的水平^[4]。本文采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析样品金属含量, 其操作便捷、灵敏度高、可快速同时测定多种元素, 符合样品中待测元素浓度范围。采用该法对浒苔和马尾藻样品中的As、Cd、Cr、Cu、Mn、Pb、Zn共7种元素含量进行了测定。

1 材料与方法

1.1 样品采集

课题组于2017年6月在南黄海海域采集到浒苔和马尾藻样品, 具体采样站位如图1所示。其中在站位NH-1、NH-2、NH-3、NH-4、NH-5、NH-10主要采集到浒苔, NH-6、NH-7、NH-8、NH-9主要采集到马尾藻。用海水清洗样品表面碎屑泥土和附着杂物, 装于洁净干燥的纸质文件袋中, 将封好的文件袋置于冰箱中冷冻保存。

1.2 样品处理

将海藻解冻, 超纯水冲洗表面, 沥干后置于洁净的玻璃培养皿上, 烘箱中105℃干燥至少48 h, 自然冷却后, 取适量样品于玛瑙研钵中研磨, 过100目筛, 置于干燥器中备用。

准确称取1 g(精确至0.0001 g)干藻于聚四氟乙烯(PTFE)消解内罐中, 滴加16 mL HNO₃(优

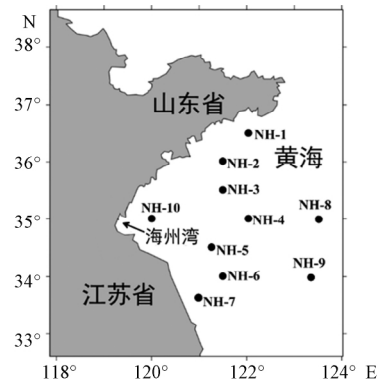


图1 南黄海采样站位

Fig. 1 The sampling locations in the South Yellow Sea

级纯)和4 mL HClO₄(优级纯)静置过夜, 将内罐置于不锈钢外套中旋紧, 烘箱中90℃加热1 h, 再140℃保持6 h。取出内罐, 于电热板上120℃蒸发浓缩溶液至剩1 mL左右, 用5% HNO₃溶解并全部转移至10 mL容量瓶中, 定容后摇匀待测。

为保证实验过程和结果的可信性和分析质量, 选取紫菜标准物质(GBW10023)和螺旋藻标准物质(GBW10025)作为质控样品, 按照上述实验步骤进行消解操作。每个站位样品和标准物质平行3次, 实验全程试剂样品做空白。

1.3 检测方法

As、Cd、Cr、Cu、Mn、Pb、Zn均采用美国Perkin Elmer公司Optima 7000 DV型ICP-OES进行测定, 分析波长分别为188.98 nm、226.50 nm、205.56 nm、324.75 nm、257.61 nm、220.35 nm、213.86 nm。以谱线强度(*Y*)为纵坐标, 待测元素质量浓度(*X*)为横坐标绘制标准曲线, 每种待测元素相关系数*r*均大于0.999。

2 结果与讨论

2.1 质控样品测试结果

对紫菜标准物质(GBW10023)和螺旋藻标准物质(GBW10025)中7种痕量金属元素进行测定, 测试结果及回收率见表1。紫菜和螺旋藻标准物质所测元素的回收率分别为81.95%~108.75%和81.43%~109.74%, 方法精密度(RSD)分别为1.13%~4.73%和1.66%~4.26%。两种标准物质的回收率和RSD均符合分析要求, 分析结果表明该方法具有较高的可信度, 可用于藻类金属元素的分析。

表 1 紫菜和螺旋藻中金属含量 [$\times 10^{-6}$ (干重) $n = 3$]
Tab. 1 The contents of metals in *Porphyra* and *Spirulina* [$\times 10^{-6}$ (dry weight) $n = 3$]

标准物质		As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
紫菜	标准参考值	27 ± 6	0.57 ± 0.05	2.4 ± 0.04	12.2 ± 1.1	68 ± 3	2.05 ± 0.15	28 ± 2
	测定平均值	23.66	0.5	2.61	11.29	60.12	1.68	26.09
	回收率/(%)	87.63	87.72	108.75	92.54	88.41	81.95	93.18
	RSD/(%)	3.61	2.37	1.13	1.21	3.24	4.73	1.57
螺旋藻	标准参考值	0.22 ± 0.03	0.37 ± 0.03	1.50 ± 0.13	7.7 ± 0.6	31.7 ± 1.2	2.8 ± 0.2	42 ± 2
	测定平均值	0.21	0.34	1.57	8.45	27.73	2.28	38.73
	回收率/(%)	95.46	91.89	104.67	109.74	87.48	81.43	92.21
	RSD/(%)	2.75	3.06	3.13	2.89	1.75	4.26	1.66

2.2 样品加标回收实验

为再次确保方法的准确度和精密度,选用 NH-2 号站浒苔样品和 NH-9 号站马尾藻样品进行加标回收实验,各金属加标回收实验结果见表 2。

由表可见浒苔和马尾藻加标回收率分别为 87.88% ~ 104.76% 和 86.11% ~ 112.29%, 均符合加标回收规范,说明该方法回收率高,测定结果准确,稳定性好。

表 2 回收率测定 [$\times 10^{-6}$ (干重) $n = 3$]
Tab. 2 The determination of recovery [$\times 10^{-6}$ (dry weight) $n = 3$]

站位	测定结果	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
NH-2	原样测定值	3.64	0.49	5.86	13.39	9.59	0.15	33.97
	加标量	5.00	0.50	5.00	10.00	10.00	0.50	20.00
	最终测定值	8.25	0.87	9.87	21.35	20.13	0.59	56.54
	回收率/(%)	95.49	87.88	90.88	91.28	102.76	90.77	104.76
NH-9	原样测定值	136.50	3.76	1.43	15.48	10.40	1.24	38.28
	加标量	100.00	5.00	2.00	20.00	10.00	2.00	30.00
	最终测定值	205.40	8.34	3.47	39.84	18.87	2.79	70.76
	回收率/(%)	86.85	95.21	101.17	112.29	92.50	86.11	103.63

2.3 浒苔和马尾藻样品中金属含量

浒苔和马尾藻中 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Pb 和 Zn 7 种痕量金属元素的含量见表 3 与图 2。浒苔和

马尾藻样品中金属含量的测定结果表明同一金属在浒苔和马尾藻中的含量不同,而同一藻中不同金属含量也存在较大差异。

表 3 浒苔和马尾藻中金属含量 [$\times 10^{-6}$ (干重) $n = 3$]
Tab. 3 The contents of metals in *Enteromorpha* and *Sargassum* [$\times 10^{-6}$ (dry weight) $n = 3$]

样品	站位	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
浒苔	NH-1	3.73 ± 0.127	0.27 ± 0.007	2.85 ± 0.076	13.74 ± 0.397	10.27 ± 0.267	0.23 ± 0.005	51.38 ± 2.311
	NH-2	3.64 ± 0.095	0.49 ± 0.012	5.86 ± 0.269	13.39 ± 0.596	9.59 ± 0.112	0.15 ± 0.003	33.97 ± 0.836
	NH-3	4.84 ± 0.121	0.54 ± 0.026	5.27 ± 0.213	15.22 ± 0.654	15.18 ± 0.616	0.22 ± 0.010	62.47 ± 1.758
	NH-4	8.78 ± 0.319	0.53 ± 0.022	3.26 ± 0.161	11.61 ± 0.492	19.67 ± 0.865	0.11 ± 0.004	44.76 ± 2.012
	NH-5	8.91 ± 0.389	1.35 ± 0.057	2.24 ± 0.102	16.65 ± 0.816	17.08 ± 0.795	0.26 ± 0.011	30.13 ± 1.213
	NH-10	4.25 ± 0.171	1.42 ± 0.046	2.42 ± 0.096	25.50 ± 1.211	16.33 ± 0.748	0.84 ± 0.033	52.30 ± 1.985
	平均值	5.69	0.77	3.65	16.02	14.69	0.3	45.84
马尾藻	NH-6	83.75 ± 3.123	2.82 ± 0.126	0.76 ± 0.029	5.51 ± 0.271	5.66 ± 0.198	0.92 ± 0.041	25.24 ± 1.125
	NH-7	124.31 ± 2.177	4.13 ± 0.156	1.01 ± 0.036	11.35 ± 0.511	10.39 ± 0.423	0.27 ± 0.012	52.75 ± 1.984
	NH-8	98.62 ± 2.020	3.08 ± 0.124	1.02 ± 0.024	5.77 ± 0.271	4.31 ± 0.199	0.39 ± 0.085	19.91 ± 0.873
	NH-9	136.50 ± 1.992	3.76 ± 0.113	1.43 ± 0.051	15.48 ± 0.511	10.40 ± 0.486	1.24 ± 0.057	38.28 ± 1.266
	平均值	110.79	3.45	1.06	9.53	7.69	0.7	34.04

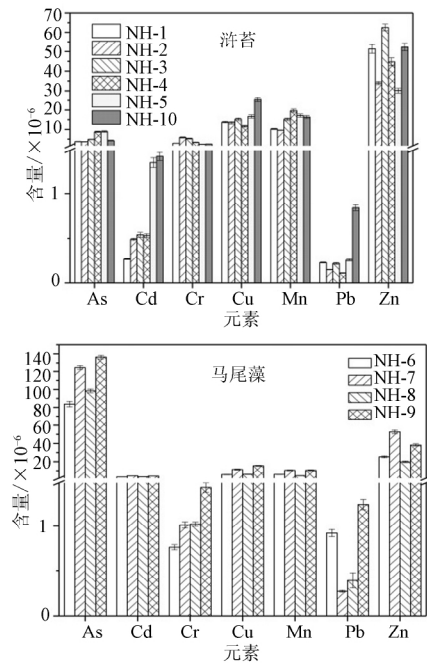


图2 各站位金属含量

Fig. 2 The contents of metals in *Enteromorpha* and *Sargassum*

(1) As 在两者中含量差异较大, 浒苔中含量平均值仅为 5.69×10^{-6} , 而在马尾藻中高达 110.79×10^{-6} ; Zn 元素在两种样品中的含量都较高, 分别为 45.84×10^{-6} 和 34.04×10^{-6} ; Mn、Cu 两种元素在浒苔和马尾藻中的含量接近, Mn 的平均含量分别为 14.69×10^{-6} 和 7.69×10^{-6} , Cu 的含量分别为 16.02×10^{-6} 和 9.53×10^{-6} ; Cd、Cr 的平均含量都较低, Cd 在浒苔和马尾藻中的平均值为 0.77×10^{-6} 和 3.45×10^{-6} , 而 Cr 为 3.65×10^{-6} 和 1.06×10^{-6} ; Pb 在两种样品中含量均最低, 仅分别为 0.30×10^{-6} 和 0.70×10^{-6} 。

(2) 对于浒苔样品 Zn 的含量最高, 其含量范围为 $30.13 \times 10^{-6} \sim 62.47 \times 10^{-6}$; 其次是 Cu 和 Mn 的含量, 分别为 $11.61 \times 10^{-6} \sim 25.50 \times 10^{-6}$ 和 $9.59 \times 10^{-6} \sim 19.67 \times 10^{-6}$; As、Cr 的含量分别为 $3.64 \times 10^{-6} \sim 8.91 \times 10^{-6}$ 、 $2.24 \times 10^{-6} \sim 5.86 \times 10^{-6}$; Cd、Pb 含量最低, 分别为 $0.27 \times 10^{-6} \sim 1.42 \times 10^{-6}$ 、 $0.11 \times 10^{-6} \sim 0.84 \times 10^{-6}$ 。浒苔中 7 种元素的平均含量顺序为 $Zn > Cu \approx Mn > As > Cr > Cd > Pb$, Zn 含量的平均值约为 Pb 的 153 倍。对于马尾藻样品, As 含量最高, 其含量范围为 $83.75 \times 10^{-6} \sim 136.50 \times 10^{-6}$; 其次为 Zn, 含量为 $19.91 \times 10^{-6} \sim 52.75 \times 10^{-6}$; Cu 和 Mn 的含量分别为 $5.51 \times 10^{-6} \sim 15.48 \times 10^{-6}$ 和 4.31×10^{-6}

$\sim 10.40 \times 10^{-6}$; Cd 的含量为 $2.82 \times 10^{-6} \sim 4.13 \times 10^{-6}$, Cr、Pb 含量最低, 分别为 $0.76 \times 10^{-6} \sim 1.43 \times 10^{-6}$ 和 $0.27 \times 10^{-6} \sim 1.24 \times 10^{-6}$ 。马尾藻中 7 种痕量金属元素的平均含量顺序为 $As > Zn > Cu > Mn > Cd > Cr > Pb$, As 含量的平均值约为 Pb 的 158 倍。

对世界不同海域浒苔和马尾藻中痕量金属含量进行比较, 结果见表 4。其中, 杨承虎等^[5]对南麂列岛大型海藻研究表明, 缘管浒苔中含量较高的元素为 Mn、Zn、As、Cu, 铜藻中金属元素含量高低顺序为 $As > Zn > Mn > Cu > Cr \approx Cd$, 与本文结果基本一致。刘加飞等^[6]在湛江近岸研究结果显示, 马尾藻中含量较高的元素为 As、Mn、Zn、Cu 等, 与本文研究结果基本一致。由此可见, 浒苔和马尾藻对营养型元素(如 Zn、Mn、Cu 等)的吸收量比毒性元素(如 Cr、Pb 等)大得多, 这些营养型元素与植物生命活动密切相关。对于马尾藻中 As 含量较高的原因, Farias 等^[7]研究发现, 由于马尾藻等褐藻特殊的生物化学结构, 藻体可以从海水中吸收大量 As 形成类似磷酸盐的砷酸盐, 并转化为其他无机砷或有机砷化合物。白研等^[8]结果显示, 铜藻中总砷和无机砷含量均比浒苔高近 100 倍。林艳等^[9]发现, 单一离子对藻类未表现出明显生理毒性, 而当 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子共存时, 则明显响应较高水平生理毒性。目前我国标准对于藻类及其制品中食用安全性评价中金属元素仅限于对 Pb、As 等元素的规定, 《GB19643-2005 藻类制品卫生标准》^[10]规定, Pb 的含量 $\leq 1 \times 10^{-6}$, As(无机砷)的含量 $\leq 1.5 \times 10^{-6}$; 本文测试结果表明, 样品中 Pb 的含量符合藻类制品食用标准。As 的毒性与其形态相关, As(III)的毒性远大于 As(V)和有机砷, 本文测试结果主要是总砷, 故不用于评价食品中 As 的安全性。

NH-10 号站位浒苔中各元素的含量均在中上水平, 可能原因是其靠近海洋活动频繁的海州湾。范留邦等^[11]研究发现, 该海域水体中 Cu、Pb 超出海水标准的第四类, 近岸沉积物痕量金属基本呈轻度—中等污染。沿岸入海径流, 如临洪河, 是海州湾最大的污水排放流, 2016 年临洪河携带入海重金属污染物达 149 t^[12]。NH-7 号站马尾藻中各金属含量也较高, 可能原因是其靠近江苏近岸盐城市, 沿岸还分布着众多人工水库和沿海滩涂, 工农业污水排放较多^[13]。

表4 与其它海域痕量金属含量的比较 [$\times 10^{-6}$ (干重)]
 Tab.4 The comparison of trace metal contents with other sea area [$\times 10^{-6}$ (dry weight)]

海域	藻类	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	文献
南黄海,中国	浒苔	5.69	0.77	3.65	16.02	14.69	0.3	45.84	本文
	马尾藻	110.79	3.45	1.02	9.53	7.69	0.7	34.04	
南麂列岛,中国	浒苔	9.87	0.54	0.44	6.21	21.03	—	16.91	[5]
	马尾藻	86.49	0.49	0.5	4.89	6.49	—	16.13	
湛江沿岸,中国	马尾藻	141.5	2.83	8.53	3.68	138.5	0.86	32.6	[6]
流沙湾,中国	浒苔	3.87	2.12	21.88	13.41	122.73	4.25	40.16	[14]
	马尾藻	3.62	4.98	18.96	22	158.33	6.66	277.37	
日本西北海域	马尾藻	—	1.1	—	2.4	233.5	2.8	15	[15]
黑海,罗马尼亚	浒苔	—	0.05	1.45	0.28	38.33	0.10	73.32	[16]

注:“—”表示未报道数据,表中数据皆为平均值

藻中金属含量未表现出明显的空间分布规律,可能原因是受海面风和海流等作用。陆荣洋等^[17]研究发现,2015年5月苏北近岸最早出现浒苔条带,随风场流场作用可向北漂移至日照、青岛附近,东进至江苏东部海域,故本文采集的浒苔极大可能不是产自对应站位,但所有站位综合结果仍对本海域环境状况具有指示意义。另外,Davis等^[18]发现,不同类型藻类从环境中吸收金属能力不同的主要原因是细胞壁上的官能团不同,如褐藻,其细胞壁上特殊的藻朊酸盐官能团结构,较其他藻类吸收金属的能力更强,因此采集到马尾藻的4个站位(NH-6、NH-7、NH-8、NH-9)金属含量的整体水平都较高。

2.4 浒苔和马尾藻中各痕量金属富集系数

取海水密度为 1.025 g/cm^3 ,参考贺志鹏等^[19]、李芳钰^[20]、杨承虎等^[5]对水体痕量金属含

量测定结果,得 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Pb、Zn 浓度分别为 2.27×10^{-9} 、 7.61×10^{-11} 、 3.41×10^{-10} 、 1.38×10^{-9} 、 3.95×10^{-9} 、 3.61×10^{-10} 、 6.06×10^{-9} 。以藻中各金属含量与海水中对应金属含量比值表示富集系数,结果见表5。在浒苔和马尾藻两种样品中,痕量金属的富集系数在几百倍到几万倍之间:(1)在浒苔样品中,Cu的富集系数最高,其平均值达到11607,而Pb的富集系数最小,仅为836,浒苔对于各金属富集系数大小顺序为 $\text{Cu} > \text{Cr} \approx \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{As} > \text{Pb}$ 。(2)在马尾藻样品中,As的富集系数高达48805,而Mn、Pb的富集系数最小,均约为1950。马尾藻对各金属富集系数大小顺序为 $\text{As} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Pb} \approx \text{Mn}$,可见马尾藻对于As、Cd的富集系数要远远大于其他元素,皆在4万倍以上,而对于Pb、Mn的富集较少。

表5 浒苔和马尾藻中金属富集系数
 Tab.5 Average accumulation coefficient of heavy metal in *Enteromorpha* and *Sargassum*

样品	站位	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
浒苔	NH-1	1643	3548	8358	9957	2600	637	8479
	NH-2	1604	6439	17185	9703	2428	416	5606
	NH-3	2132	7096	15455	11029	3843	609	10309
	NH-4	3868	6965	9560	8413	4980	305	7386
	NH-5	3925	17740	6569	12065	4324	720	4972
	NH-10	1872	18660	7097	18478	4134	2327	8630
	平均值	2507	10074	10704	11607	3718	836	7564
马尾藻	NH-6	36894	37057	2229	3993	1433	2548	4165
	NH-7	54758	54271	2962	8225	2630	748	8705
	NH-8	43436	40473	2991	4181	1089	1080	3285
	NH-9	60132	49409	4194	11217	2633	3435	6317
	平均值	48805	45302	3094	6904	1946	1953	5618

2.5 主成分分析

对浒苔和马尾藻中各金属含量进行主成分分析 (principal component analysis, PCA) 计算, 根据特征方差累计贡献率确定主成分个数, 结果见图 3。浒苔中前 3 个主成分累计贡献率为 92.09%, 可以基本反映全部数据情况。第一主成分 (PC1) 解释总方差的 46.21%, 该因子变量主要在 Cd、Pb、Cu 上有较高正载荷 (>0.82), 该组主成分可能与浒苔

生命活动必须的重金属有关; 第二主成分 (PC2) 贡献率为 31.39%, Zn 的正载荷为 0.56, 而与 As 表现出反相关, 其负载荷为 -0.94, 表明第二组分可能不利于浒苔对 As 的富集; 第三主成分 (PC3) 贡献率为 14.49%, 与其相关的 Zn 的正载荷为 0.82, 表明第三组分可能与浒苔对 Zn 的吸收有关。马尾藻中前 2 个主成分累计贡献率为 93.15%, 可以基本反映全部数据的情况。第一主成分 (PC1) 贡献率为 71.85%, 除 Pb 外, 其他 6 种元素均有较满意的因子载荷量 (>0.78), 该组主成分可能支配着马尾藻的新陈代谢; 第二主成分 (PC2) 贡献率为 21.30%, Pb 的正载荷为 0.91, Pb 与其他元素的差异表明第二组分可能与 Pb 的来源有关。

3 结论

(1) 对于某一特定金属, 其在不同藻类中的含量不同, As 在马尾藻中的含量明显高于浒苔, Zn 的含量在两种藻类中均较高, Mn、Cu 在两种藻类中的含量接近, Cd、Cr 含量较低, Pb 的含量最低。同一藻类中不同金属的含量也存在较大差异, 浒苔中痕量金属平均含量大小顺序依次为 Zn > Cu ≈ Mn > As > Cr > Cd > Pb, 马尾藻中由大到小依次为 As > Zn > Cu > Mn > Cd > Cr > Pb。

(2) 两种藻类样品中痕量金属元素的富集系数在几百倍到几万倍之间。富集系数最高的是马尾藻对 As 的富集, 平均值为 48805, 最小的是浒苔对 Pb 的富集, 仅为 836。浒苔对于各痕量金属元素富集系数大小顺序由大到小依次为 Cu > Cr ≈ Cd > Zn > Mn > As > Pb, 马尾藻为 As > Cd > Cu > Zn > Cr > Pb ≈ Mn。

(3) 标准物质与样品加标回收实验回收率皆符合回收规范。该方法操作简便, 灵敏度高, 检出限低, 实验结果具有较高准确性, 可快速有效检测大型海藻中痕量金属的含量。

参考文献:

- [1] MATEI G M. Biosorption of selected heavy metals by green algae, *Spirogyra* species and its potential as a pollution biomonitor [D]. Nairobi, Kenya: Jomo Kenyatta University of Agriculture and Technology, 2011: 1-79.
- [2] 李来好, 杨贤庆, 吴燕燕, 等. 马尾藻的营养成分分析和营养学评价 [J]. 青岛海洋大学学报, 1997, 27(3): 319-325.

(下转第 210 页)

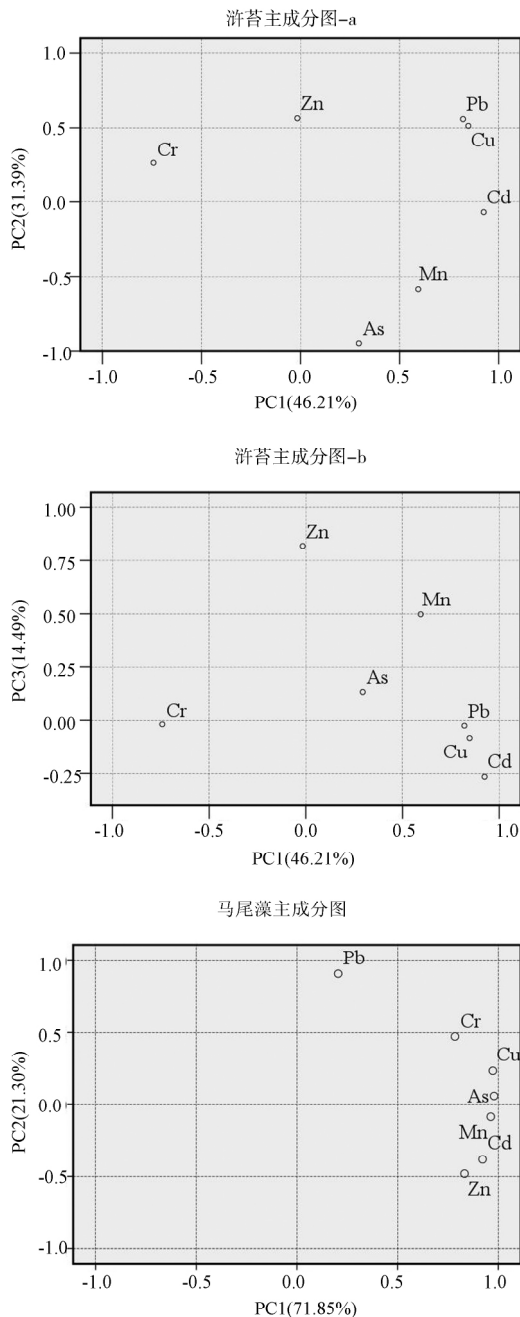


图 3 浒苔和马尾藻中金属含量二维因子载荷
Fig. 3 Factor loadings of metal concentrations in *En-teromorpha* and *Sargassum*

- [4] 孙晓霞,于仁成,胡仔园. 近海生态安全与未来海洋生态系统管理[J]. 中国科学院院刊 2016 31(12):1293-1301.
- [5] 黄小平,张景平,江志坚. 人类活动引起的营养物质输入对海湾生态环境的影响机理与调控原理[J]. 地球科学进展, 2015 30(9):961-969.
- [6] 陈效速. 自然地理学[M]. 北京:北京大学出版社,2004.
- [7] 徐恭昭. 大亚湾环境与资源[M]. 合肥:安徽科学技术出版社,1989.
- [8] SAKAMOTO A,SHIRAKIHARA K. Ecosystem dynamics in Tokyo Bay with a focus on high trophic levels using Ecopath with Ecosim[J]. Journal of Marine Science and Technology 2017 22(1):1-10.
- [9] 陈克亮,林志兰,戴娟娟,等. 基于 ICZM 的海湾水环境污染管理和控制对策[J]. 海洋环境科学 2009 28(2):223-227.
- [10] BOESCH D F. Scientific requirements for ecosystem-based management in the restoration of Chesapeake Bay and Coastal Louisiana[J]. Ecological Engineering 2006 26(1):6-26.
- [11] KODAMA K,HORIGUCHI T. Effects of hypoxia on benthic organisms in Tokyo Bay,Japan: a review [J]. Marine Pollution Bulletin 2001 63(5/6/7/8/9/10/11/12):215-220.
- [12] 日本国土交通省关东地方整備局. 东京湾环境恢复与建设规划[M]. 马明辉,关春江,洛昊,译. 北京:海洋出版社,2011.
- [13] TANG C H,WONG C K. The size structure and pigment composition of phytoplankton in a semi-enclosed bay,Hong Kong after a 12-year nutrient reduction [J]. Regional Studies in Marine Science 2016 6:10-18.
- [14] ZHANG P,SU Y,LIANG S K. Assessment of long-term water quality variation affected by high-intensity land-based inputs and land reclamation in Jiaozhou Bay,China[J]. Ecological Indicators 2017 75:210-219.
- [15] 余兴光,郑森林,卢昌义. 厦门海湾生态系统退化的影响因素及生态修复意义[J]. 生态学杂志 2006 25(8):974-977.
- [16] 林桂兰,左玉辉. 海湾资源开发的累积生态效应研究[J]. 自然资源学报 2006 21(3):432-440.
- [17] TSUJIMOTO T,TODA Y,TASHIRO T,et al. Integrated modeling for eco-compatible management of river basin complex around Ise bay Japan [J]. Procedia Environmental Sciences 2012 13:158-165.
- [18] DOMÍNGUEZ-TEJO E,METTERNICHT G. Poorly-designed goals and objectives in resource management plans: assessing their impact for an ecosystem-based approach to marine spatial planning [J]. Marine Policy 2018 88:122-131.
- [19] TRENKEL V M,HINTZEN N T,FARNSWORTH K D. Identifying marine pelagic ecosystem management objectives and indicators [J]. Marine Policy 2015 55:23-32.
- [20] DOUVERE F,EHLER C N. New perspectives on sea use management: initial findings from European experience with marine spatial planning [J]. Journal of Environmental Management, 2009 90(1):77-88.
- [21] ZHOU P,HUANG J L,PONTIUS R G JR,et al. New insight into the correlations between land use and water quality in a coastal watershed of China: does point source pollution weaken it? [J]. Science of the Total Environment 2016 543:591-600.
- (上接第182页)
- [3] 蔡永超,孙彬,马家海,等. 我国南黄海域漂浮铜藻的分子生物学鉴定[J]. 海洋渔业 2014 36(2):102-106.
- [4] BRITO G B,DE SOUZA T L,BRESSY F C,et al. Levels and spatial distribution of trace elements in macroalgae species from the Todos os Santos Bay,Bahia,Brazil [J]. Marine Pollution Bulletin 2012 64(10):2238-2244.
- [5] 杨承虎,蔡景波,张鹏,等. 南麂列岛大型海藻重金属元素含量特征分析[J]. 海洋环境科学 2017 36(3):372-378,384.
- [6] 刘加飞,谢恩义,孙省利,等. 湛江近岸马尾藻中重金属元素含量及富集分析[J]. 海洋开发与管理 2012 29(11):71-75.
- [7] FARÍAS S,SMICHOWSKI P,VÉLEZ D,et al. Total and inorganic arsenic in Antarctic macroalgae [J]. Chemosphere,2007 69(7):1017-1024.
- [8] 白研,叶子明,林泽庆,等. 海藻中总砷及无机砷含量的测定[J]. 食品科学 2009 30(24):344-346.
- [9] 林艳,杨鹏飞,郭蔚华,等. 利用藻红素测试技术研究多种重金属溶液对滇池铜绿微囊藻的毒性作用[J]. 生态毒理学报, 2017 12(2):120-128.
- [10] GB 19643-2005 藻类制品卫生标准[S].
- [11] 范留邦,陈志远,信锦鸿. 海州湾环境现状评价[J]. 环境工程 2010 28(S1):303-305,332.
- [12] 国家海洋局. 中国海洋环境状况公报[R]. 北京:国家海洋局,2017.
- [13] 沈永明,冯年华,周勤,等. 江苏沿海滩涂围垦现状及其对环境的影响[J]. 海洋科学 2006 30(10):39-43.
- [14] 张才学,白富进,孙省利,等. 流沙湾冬、春季大型海藻的微量元素分析[J]. 海洋与湖沼 2010 41(1):154-160.
- [15] CHERNOVA E N. Determination of the background ranges of trace metals in the brown alga *Sargassum pallidum* from the Northwestern Sea of Japan [J]. Russian Journal of Marine Biology 2012 38(3):267-274.
- [16] TRIFAN A,BREABĂN I G,SAVA D,et al. Heavy metal content in macroalgae from Roumanian Black Sea [J]. Revue Roumaine de Chimie 2015 60(9):915-920.
- [17] 陆荣洋,申辉,李大伟. 2015年黄海浒苔演变特征的遥感分析[J]. 海洋科学 2016 40(10):134-142.
- [18] DAVIS T A,VOLESKY B,MUCCI A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae [J]. Water Research 2003 37(18):4311-4330.
- [19] 贺志鹏,宋金明,张乃星,等. 南黄海表层海水重金属的变化特征及影响因素[J]. 环境科学 2008 29(5):1153-1162.
- [20] 李芳钰,王宗灵,魏修华,等. 南黄海西部冬季表层水中的溶解态重金属分布特征分析[J]. 海洋科学进展 2009 27(2):201-210.