

灵山岛海域铬的形态

黄华瑞 庞学忠

(中国科学院海洋研究所)

提要 在灵山岛海域测定了 Cr(VI) 、 Cr(III) 、 Cr(S) 、 Cr(P) 和 Cr(T) 。研究表明,四季中 Cr(T) 与 Cr(P) 以春季含量最高,这与浮游生物有一定的相关性。 Cr(P) 在春、冬季为铬的主要存在形态,尤以春季含量最高,而夏季较低。 Cr(III) 在夏、秋季为主要形态。在四季中 Cr(VI) 含量较低,均为次要形态。而 Cr(III) 在溶解态中则为最主要形态。 $\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)}$ 与 $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 呈较好的负相关,不同形态铬存在着转移过程。

铬是重要有毒元素之一,对生物影响关系密切。铬能使皮肤溃疡,甚至致癌,它可在海洋生物中富集数千倍,在海藻中可达十多万倍,高含量铬可引起生物急性中毒而死亡^[6,7]。

一、材料与方法

1986年5月、8月、11月和1987年2月在灵山岛海域设14个站进行四个季度的观测。观测站位见图1。

取表层和底层水样经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后

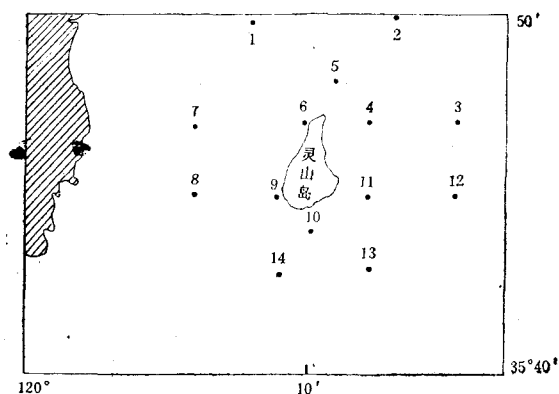


图1 灵山岛海域取样站位

Fig. 1 Chromium sampling station in Lingshandaohai region

存入洗净的聚乙烯桶中待测。样品用溶剂萃取无焰原子吸收分光光度法测定^[1]。

二、结果与讨论

1. 总铬的分布

1986年5月、8月、11月和1987年2月在

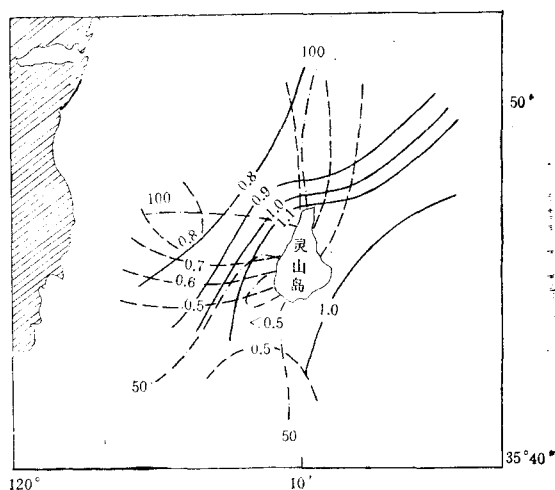


图2 Cr(T) ($\mu\text{g/L}$) 及冬季浮游动物总量的分布
——表示春季(spring); ----表示冬季(winter);
- - - -表示浮游动物总量(zooplankton content)
Fig. 2 Distribution of Cr(T) ($\mu\text{g/L}$), and of zooplankton in winter (mg/m^3)

表 1 不同季节铬的含量范围 ($\mu\text{g/L}$)
Tab. 1 Chromium content in all seasons ($\mu\text{g/L}$)

采样日期(年·月)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(S)	Cr(P)	Cr(T)
1986.5	0.01—0.15	0.21—0.69	0.29—0.72	0.35—2.02	0.74—2.67
1986.8	N.D.—0.03	0.35—0.71	0.35—0.71	0.03—0.50	0.41—0.99
1986.11	0.02—0.07	0.20—0.45	0.24—0.50	0.12—0.59	0.43—1.04
1987.2	0.02—0.04	0.22—0.43	0.25—0.46	0.12—0.66	0.49—0.95

注: N. D. 表示未检出。

表 2 不同季节不同形态铬的比率范围(%)
Tab. 2 Ratio of chromium to various speciation in all seasons

采样日期(年·月)	Cr(VI)/Cr(T)	Cr(III)/Cr(T)	Cr(S)/Cr(T)	Cr(P)/Cr(T)	Cr(VI)/Cr(S)	Cr(III)/Cr(S)
1986.5	1.12—18.42	12.38—50.00	16.85—52.70	47.30—83.15	2.78—38.89	61.11—97.22
1986.8	0.00—6.00	46.43—96.43	46.43—96.43	3.57—53.57	0.00—6.52	93.48—100.00
1986.11	2.70—10.44	29.67—66.67	35.16—79.66	20.34—64.84	4.35—21.21	78.79—95.65
1987.2	2.70—6.12	27.37—72.73	30.53—78.18	21.82—69.47	5.88—14.81	85.19—94.12

本海域测得总铬平均含量分别为 1.414, 0.658, 0.678 和 0.690 $\mu\text{g/L}$ 。四季中春季含量最高。这可能是由于春季是浮游生物繁殖高峰季节, 此时浮游动物量较高, 所以总铬含量与浮游动物量有关¹⁾。此结果与颗粒铬含量的变化是一致的, 因通常颗粒铬含量控制着总铬含量的变化。

从平面分布看, 含量从海域西北部向海岛方向递增, 海岛西北部近岸含量最高 (见图 2)。此分布趋势与浮游动物量分布是相似的, 浮游动物在海岛西北部近岸也形成高值区。

夏季在海域北部铬含量的高值区向南递减。秋季则在海域西南部较高, 而东北部较低。冬季从海域西北部向东南部递减。这与浮游动物量的分布是相似的。因此总铬分布除与海水中化学因素有关外, 还与浮游动物量的多寡有关, 即与浮游生物中铬含量有关, 如, 冬季总铬分布则与浮游动物的分布相近 (见图 2)。

2. 颗粒铬的分布

颗粒铬在 5 月、8 月、11 月和 2 月的平均含量分别为 0.991, 0.192, 0.301 和 0.353 $\mu\text{g/L}$ 。春季颗粒铬的含量最高, 而夏季含量最低。此结果与浮游动物量的分布趋势相似。如, 夏季浮游动物量也最低, 平均为 18.9 mg/m^3 , 而春季

则较高, 平均为 35.6 mg/m^3 , 所以颗粒铬含量与浮游动物总量之间有一定的相关性。在浮游生物繁殖旺盛季节颗粒铬含量明显增高。而冬季颗粒铬比夏秋高, 可能与冬季风浪大引起沉积物的再悬浮有关, 此结果与渤海西南部海域颗粒铬分布有相似之处^[3]。

颗粒铬的平面分布趋势基本上与总铬的分

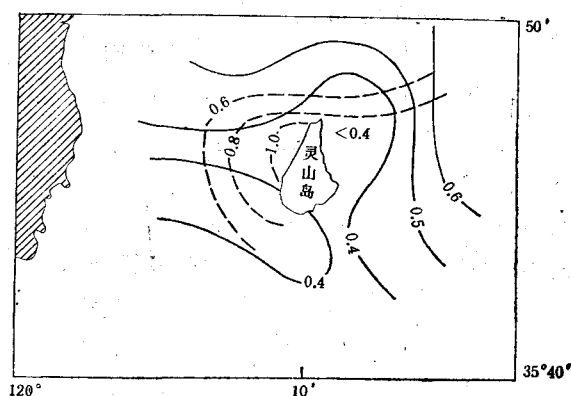


图 3 春季 Cr(P) 及夏季 Cr(S) 的分布 ($\mu\text{g/L}$)

——表示 Cr(S) - - -表示 Cr(P)

Fig. 3 Distribution of Cr(P) in spring and of Cr(S) in summer ($\mu\text{g/L}$)

布相似。如春季颗粒铬在海岛西北部近海有高

1) 浮游动物资料由高尚武提供, 特此致谢。

值区,并向外递减(见图3)。

5月、8月、11月和2月 $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 的平均比率分别为 70.08、29.18、44.40 和 51.16%。这就说明本海域春季和冬季颗粒铬占主要形态,尤其是春季所占比率较高,而夏季、秋季则不然。

3. 总溶解铬的分布

5月、8月、11月和2月总溶解铬的平均含量分别为 0.423、0.466、0.377 和 0.337 $\mu\text{g/L}$ 。即夏季总溶解铬含量最高,春季次之,冬季较低。从平面分布得出,总溶解铬的分布较均匀,仅海域西北部略高。夏季的分布从西南部向东北部方向递增。秋、冬季的分布则是东北部向西南部增加。

5月、8月、11月和2月 $\text{Cr(S)}/\text{Cr(T)}$ 的平均比率分别为 29.92、70.82、55.60 和 48.84%。因此总溶解铬在夏、秋季成为本海域的主要形态,尤其是夏季为最主要形态,而春季则成为次要形态。此特征与颗粒铬呈相反的关系。这可能由于夏秋季随水温增高,浮游生物尸体及其它有机物腐化、分解,使颗粒态铬向溶解态铬转化。上述说明了不同季节存在着不同形态铬的转移过程。

4. 三价格的分布

5月、8月、11月和2月三价格的平均含量分别为 0.347、0.457、0.339 和 0.307 $\mu\text{g/L}$ 。 $\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)}$ 的平均比率分别为 24.54%、69.45%、50.00% 和 44.49%。上述表明,夏、秋季三价格的比率较高,形成本海域铬的主要形态,尤其是夏季更为突出,而春季比率较低,此规律与总溶解铬是一致的。平面分布的总趋势也均与总溶解铬相似。如夏季也是从西南部向东北部递增,而秋、冬季分布则从东部向西部增加。

从 $\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)}$ 与 $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 的回归分析得出如下方程式:

春季 $\text{Cr(III)}/$

$$\text{Cr(T)} = 92.27 - 0.943\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)} \cdots (1)$$

$$(n = 20, r = -0.878)$$

可信度为 99% 时, $r = 0.561$

夏季

$$\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)} = 97.89 - 0.991\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)} \cdots (2)$$

$$(n = 18, r = -0.992)$$

可信度为 99% 时, $r = 0.590$

秋季

$$\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)} = 92.76 - 0.970\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)} \cdots (3)$$

$$(n = 15, r = -0.984)$$

可信度为 99% 时, $r = 0.641$

冬季

$$\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)} = 97.42 - 1.04\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)} \cdots (4)$$

$$(n = 15, r = 0.994)$$

从(1)~(4)的回归方程可得出, $\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)}$ 与 $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 呈较好的相关关系。即 $\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)}$ 比率高时, $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 的比率就低, $\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)}$ 比率低时, $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 的比率就高。这也说明 Cr(III) 与 Cr(P) 之间存在着转移过程。此结果与其他海域的结论是一致的^[4-7]。

从 $\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)}$ 与 $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 的相关图也可得出它们之间良好的负相关关系。

5月、8月、11月和2月 $\text{Cr(III)}/\text{Cr(S)}$ 的平均比率分别为 82.03%、98.07%、89.92% 和 91.10%。即 $\text{Cr(III)}/\text{Cr(S)}$ 的平均比率在 80% 以上,因此 Cr(III) 在溶解态中占最主要形态。

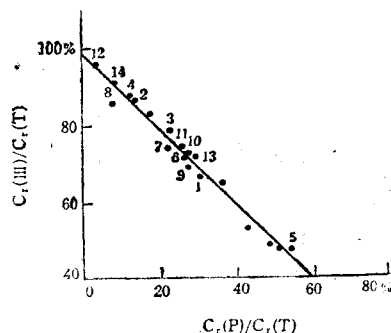


图4 夏季 $\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)}$ — $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 相关图

Fig. 4 Correlation of $\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)}$ — $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ in summer

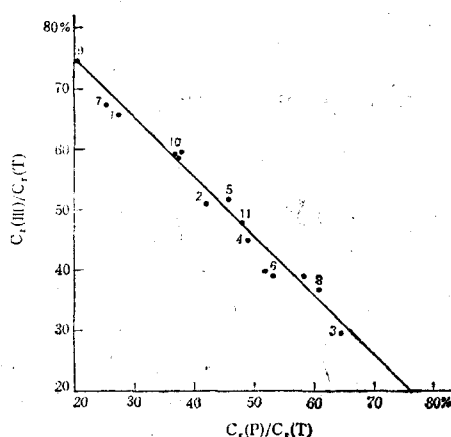
图5 秋季 Cr(III)/Cr(T) — Cr(P)/Cr(T) 相关图

Fig. 5 Correlation of Cr(III)/Cr(T)
— Cr(P)/Cr(T) in autumn

5. 六价铬的分布

5月、8月、11月和2月六价铬的平均含量分别为 $0.076, 0.009, 0.038$ 和 $0.030 \mu\text{g/L}$; Cr(VI)/Cr(T) 的平均比率分别为 $5.38\%, 1.37\%, 5.60\%$ 和 4.35% 。上述表明, 六价铬的含量均较低, 尤其是夏季最低, 而春季较高。 Cr(VI)/Cr(T) 的比率也很低, 也是夏季最低, 在 2% 以下, 说明六价铬在本海域处在最次要的形态。

5月、8月、11月和2月 Cr(VI)/Cr(S) 的平均比率分别为 $17.97\%, 1.93\%, 10.08\%$ 和 8.90% 。这也表明六价铬在溶解态中也是占次要形态。四季中夏季六价铬在溶解态中的比率最低, 这与上述结果一致。从平面分布看, 四季均为东部向西部递增。而春季等值线最高, 近陆地地方高于 $0.10 \mu\text{g/L}$ 。此规律反映出陆源污染的影响。据了解陆地沿岸某些工厂有含铬废水排海, 因此近岸六价铬含量较高。从海域西北部唐岛湾水中六价铬的含量也可得到证明。1985年10月曾在唐岛湾设四个站取样, 在

渔码头、湾内、养殖场和湾口测得六价铬含量分别为 $0.28, 0.20, 0.19$ 和 $0.17 \mu\text{g/L}$ 。说明唐岛湾内六价铬较高, 表明本海域铬污染来自陆源污染。

综上所述, 灵山岛海域铬的诸形态中有复杂的形态变化。四季中六价铬含量均较低, 尤其夏季最低。它是该海域铬的最次要形态。颗粒铬仅春、冬季占主要形态, 尤以春季占优势, 而夏、秋季不占主要形态, 以夏季较低。三价铬在夏、秋季则为主要形态。四季中三价铬在溶解态中均占最主要形态。四季中 Cr(III)/Cr(T) 与 Cr(P)/Cr(T) 均呈较好的负相关关系, 反映该海域存在着不同形态铬的转移过程。上述结果表明, 陆源是本海域铬污染的来源, 因本海域铬含量显然比铬污染严重的胶州湾低^[5], 而与渤海湾、长江口和渤海西南部海域的铬含量相近^[1-4]。但由于远离青岛工业区, 而本海域水交换良好, 所以该海域铬污染不甚严重。

参 考 文 献

- [1] 黄华瑞、庞学忠, 1985. 渤海湾海水中铬的形态. 海洋学报 **7**(4): 442—452.
- [2] 黄华瑞、庞学忠, 1986. 长江及河口区铬的形态. 海洋科学集刊, 科学出版社, 27: 115—123 页.
- [3] 黄华瑞、庞学忠, 1987. 渤海西南部铬的分布特征. 海洋学报 **9**(4): 514—519.
- [4] 黄华瑞、庞学忠, 1987. 黄河及河口区铬的形态. 海洋与湖沼 **18**(6): 596—605.
- [5] 周家义等, 1980. 海洋环境地球化学 I. 海水中铬的存在形态及其在海水—底质间相互交换研究. 海洋与湖沼 **11**(1): 30—45.
- [6] Berman, E., 1980. Toxic metals and their analysis, Heyden & Sen Ltd, London pp. 74—81.
- [7] Mearns A.J., P.S. Oshida, M.J. Shersod, D. R. Young and D.J. Reish, 1976. Chromium effects on coastal organism. J. Water Pollut. Control Fed., **48**(8): 1929.
- [8] Valkovic V., 1975. Trace element analysis. Taylor and Francis Ltd., London. p. 107.

CHROMIUM SPECIES IN LINGSHANDAO REGION

Huang Huarui and Pang Xuezhong

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

Cr(VI), Cr(III), Cr(S), Cr(P) and Cr(T) in Lingshan Dao region have been determined by flameless atomic absorption spectrophotometry. Investigation indicated that contents of Cr(T) and Cr(P) in the spring are high in all seasons, Cr(P) is main speciation in the spring and winter, especially in spring. Its content is lower in the summer. Cr(III) the summer and autumn is the principal speciation. Cr(VI) is of secondary speciation in all seasons. Cr(III) is the dominant speciation. Cr(III)/Cr(T) and Cr(P)/Cr(T) possess a fairly negative relation.