

渤海海区无机硒的形态及其分布*

姚庆祯 张经[†]

(上海水产大学渔业学院 上海 200090; 华东师范大学河口海岸重点实验室 上海 200062)

[†](华东师范大学河口海岸重点实验室 上海 200062; 中国海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

提要 1998年9月利用氢化物发生原子荧光光谱测试方法对渤海中央海区共8个断面30个站位的无机硒进行了测定。结果表明,渤海无机硒总量、 Se^{4+} 含量的变化范围分别为0.73—2.57nmol/L、0.18—0.72nmol/L,平均含量分别为1.31nmol/L和0.47nmol/L; $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ 比值的平均值为0.68。渤海无机硒的含量与大洋水相当,无机硒主要以 Se^{6+} 为主。黄河对渤海的贡献非常明显,为渤海无机硒的主要来源之一。渤海无机硒的平面分布存在明显的梯度,沿岸向中央海区递减,垂直分布较均匀,表、底层差别不大。渤海无机硒的分布明显受两个水团的影响:一个是来自黄河的冲淡水,另一个是从渤海海峡北部进入的黄海水团。

关键词 无机硒,形态,分布,渤海**中图分类号** P734

在海水中,硒以 Se^{2-} (有机硒)、 Se^{4+} 、 Se^{6+} 三种价态存在。 Se^{4+} 和 Se^{6+} 在深层水中的含量一般高于表层水。硒是某些浮游生物必需的一种微量元素,但含量高时又会表现出毒性(Price *et al.*, 1987)。硒对浮游生物的毒性大小、浮游生物对硒的吸收和富集能力都与硒的存在形态有关,生物一般优先吸收 Se^{4+} (Price *et al.*, 1987)。

渤海是我国的内海,属典型的陆架浅海,南北长约500km,东西宽300km,平均水深18m,最大水深不超过70m。渤海海区还是一个准封闭边缘海,由辽东湾、渤海湾、莱州湾、渤海中央海区组成,在山东半岛、辽东半岛扼制下的渤海海峡与黄海水相通。在地质地貌上,渤海是一个中新生代沉降盆地,海底地形平缓,海底沉积物除靠近基岩海岸有粗砂、砾石外,主要为粉砂和细砂。注入渤海的主要河流有黄河、辽河、海河、滦河等,它们为渤海海区带来了大量泥沙(辛宝恒,1991)。

对于天然水体中硒的分布,国外研究较多,而国内的研究较少,目前只见过胡明辉等(1988)对九龙江口的研究。作者于1998年9月23日—10月5日,对渤海海区无机硒的形态与分布进行了

初步的探讨。

1 样品采集与分析

1998年9月23日—10月5日,利用“东方红2号”科学考察船在渤海中央海区及渤海海峡(118.5°—121.5°E, 37.45°—39.00°N)的8个断面共30个站位采集不同层次的水样,调查海区及观测站位见图1。

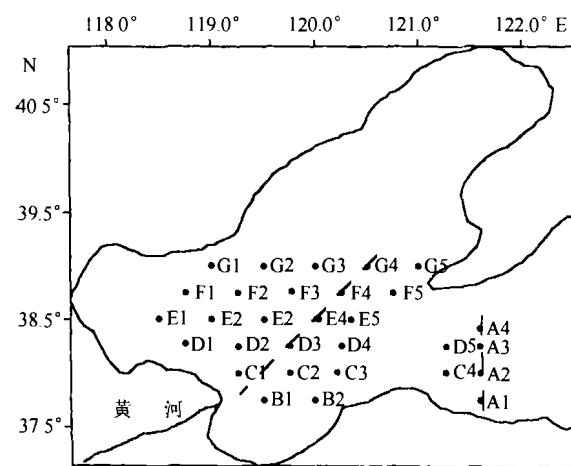


图1 调查海区及观测站位

Fig.1 Observation stations of the survey area in the Bohai Sea

* 中德合作项目,03F0189A号;国家重点基础研究专项经费资助项目,G1999043705号;上海市重点学科自然地理学“重中之重”资助项目,2003。姚庆祯,在职博士生,讲师,E-mail: qzhyao@shfu.edu.cn

收稿日期:2002-09-25,收修改稿日期:2004-01-05

各层水样均采用 5L Niskin Rosette 采水器采集,样品采集后立即在痕量工作台中用已处理过的 Satorius 滤器和 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维膜(经稀 HCl 浸泡, Milli-Q 水洗至中性)过滤。过滤后水样分装于洗净的聚乙烯瓶中, -20°C 冷冻保存。无机硒的测定采用氢化物发生原子荧光光谱法¹⁾, 方法中应用了氢化物发生技术、冷阱捕集和原子荧光技术。方法的检出限为 0.06nmol/L , 分析偏差小于 5%。 Se^{4+} 的测定, 在 4mol/L 的盐酸介质中, 海水中的 Se^{4+} 被 NaBH_4 还原为 SeH_2 , 然后进入原子荧光光谱仪测定。无机硒总量在 4mol/L 盐酸介

质中加热煮沸 6min, 然后按 Se^{4+} 的方法测定。无机硒总量与 Se^{4+} 之差为 Se^{6+} 的含量。

2 结果与讨论

2.1 黄河无机硒输入对渤海的影响

对黄河口附近的 B、C、D 断面(D1、C4、D5 除外)的站位进行分析, 以考察黄河无机硒输入对渤海的影响。黄河口附近无机硒总量(TDISE)、 Se^{4+} 与盐度具有很好的相关性(图 2), 即无机硒总量、 Se^{4+} 的行为是保守的, 其主要受陆源径流与外海水的物理混合稀释的影响, 相关方程分别为:

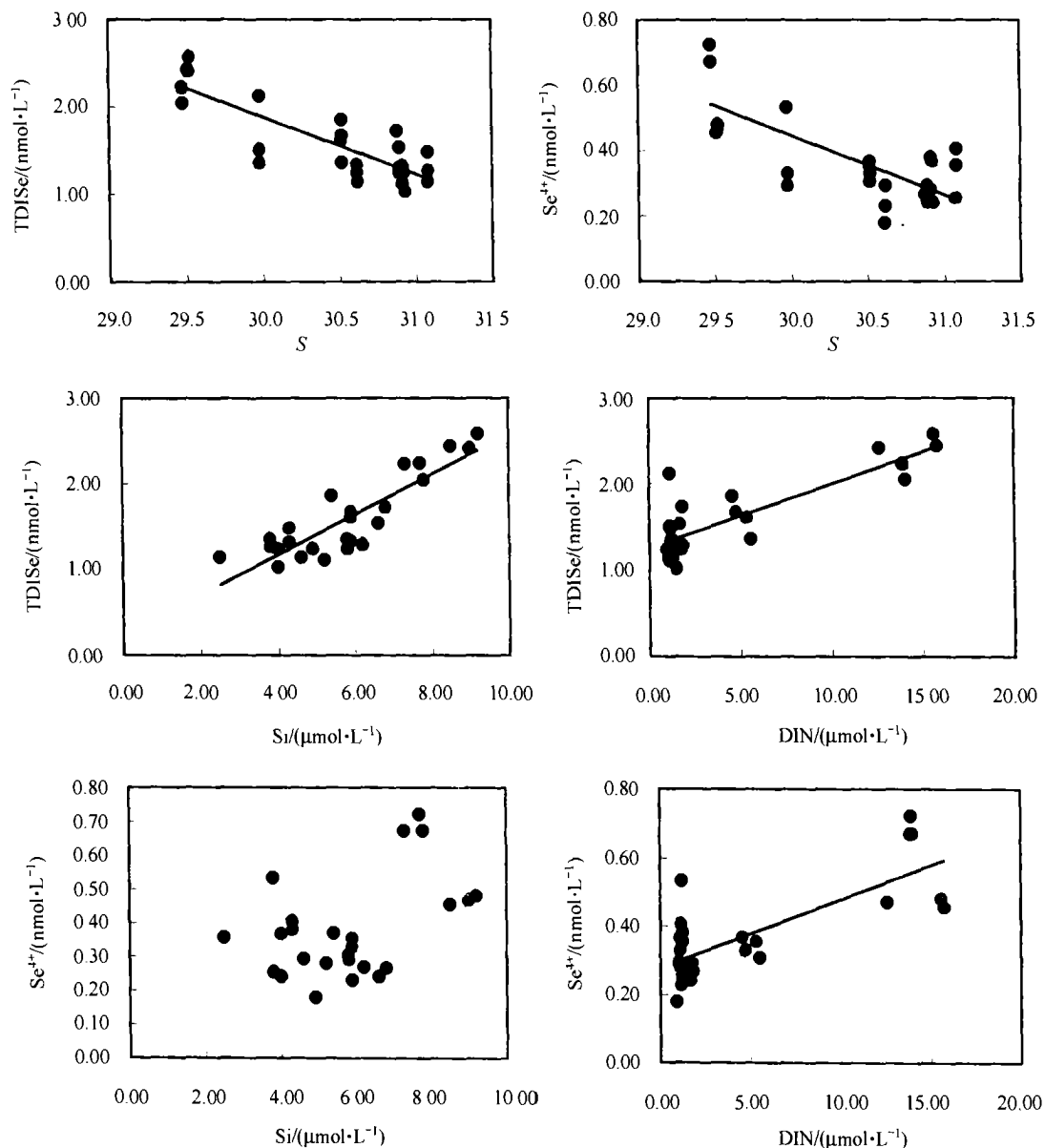


图 2 黄河口附近海区硒与盐度、磷酸盐、硅酸盐、无机氮的关系

Fig. 2 Relationship between selenium and salinity, phosphate, silicate, inorganic nitrogen

1) 姚庆祯, 2000. 硒的原子荧光光谱法测定及其在珠江口、长江及渤海的行为. 青岛海洋大学硕士论文, 20—30

$$\text{TDISE} = -0.6611S + 21.72 (\text{样品数 } n = 30)$$

$$r = 0.849$$

$$\text{Se}^{4+} = -0.1822S + 5.913 (\text{样品数 } n = 30)$$

$$r = 0.755$$

由相关方程可外推出黄河水中无机硒总量、 Se^{4+} 的含量 ($S = 0$) 分别为 21.7nmol/L 和

5.91nmol/L。与世界上其他河流相比(表 1),黄河水中的硒处于较高的水平。河流中的硒主要来自于岩石的风化(陈春英等,1994),而黄河是世界上混浊度最大的河口之一,其上游水土流失严重,河水中含有大量泥沙,泥沙中的硒不断溶出,这可能是造成黄河水中无机硒含量高的主要原因。

表 1 一些河流中溶解无机硒的浓度

Tab.1 Concentration of dissolved selenium in river water

河流	TDISE (nmol/L)	Se^{4+} (nmol/L)	参考文献
Scheldt River	2.91—22.54	1.65—18.36	Robberecht <i>et al.</i> , 1982
Rhone River	4.2	—	Seyler <i>et al.</i> , 1990
Southampton River	4.18	0.23	Measure <i>et al.</i> , 1980
Rhine River	2.15	0.82	Robberecht <i>et al.</i> , 1982
Navigliaccio River	1.32×10^3	706.7	Robberecht <i>et al.</i> , 1982
Asahi River	0.29	0.10—0.15	Hung <i>et al.</i> , 1995
Panama River	4.11	—	陈春英等,1994
Kaoping River	0.6—1.2	—	Hung <i>et al.</i> , 1995
Erhien River	0.80—1.05	—	Hung <i>et al.</i> , 1995
九龙江	1.62—6.00	0.62—2.87	胡明辉等,1988
黄河	21.7	5.91	本文

2.2 总无机硒的含量

渤海总无机硒总量(表 2)的变化范围为 0.73—2.57nmol/L,平均含量为 1.31nmol/L; Se^{4+} 的变化范围为 0.18—0.72nmol/L,平均含量为 0.47nmol/L。无机硒主要以 Se^{6+} 为主, $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ 比值变化范围较大,为 0.34—1.95,平均比例为 0.68。比值与大西洋(0.72 ± 0.08)(Cutter *et al.*, 1995)和北太平洋(0.73 ± 0.05)(Cutter *et al.*, 1984)相当。

渤海溶解态无机硒的含量与北海 1.39nmol/L (Cutter *et al.*, 1984)、加勒比海 1.39nmol/L (Hung *et al.*, 1995)、南海 1.11nmol/L 和东海 1.08nmol/L (蒲家彬,1990)相当,高于地中海 0.5—0.9 nmol/L,低于死海 10.1nmol/L(陈春英等,1994)。除西南部黄河口及渤海湾口高于大洋水(0.13—1.52nmol/L)(Cutter *et al.*, 1984)外,渤海大部分地区溶解态无机硒的含量与大洋水相当。

硒为具有营养盐行为的元素,许多作者(Robberecht *et al.*, 1982; Takayanagi *et al.*, 1984; Abde-Moati, 1998)发现硒与硅、磷在太平洋、大西洋、印度洋及墨西哥湾有较好的相关性。由营养盐的分布及于志刚等(2000)的研究结果表明,渤海的氮

和硅主要来自于黄河的输送,而磷并非来源于黄河,且渤海主要为磷限制。因此,无机硒与硅($r = 0.592$)、氮($r = 0.659$)有较好的相关性(图 2),可建立下面的方程:

$$\text{TDISE} = 0.117\text{Si} + 0.0362\text{DIN} + 1.50 (n = 30)$$

(TDISE: nmol/L, DIN: 总溶解无机氮,
Si, DIN: $\mu\text{mol/L}$)

而与磷酸盐没有明显的相关性,说明渤海水中的硒主要来自于黄河的输入。 Se^{4+} 为热力学不稳定状态,同时还受生物因素的影响,其与硅酸盐、溶解无机氮无明显的相关性。

2.3 硒含量的变化

2.3.1 硒含量的平面分布

渤海的盐度较其他中国海低,平均值约为 30。东部海区由于受到黄海水团的影响,盐度较高,从底层的平面分布可明显看到海峡口北部有外海水侵入,而表层分布较为均匀。在黄河口入海口附近为低盐区,由入海口向海区中部逐渐升高,等盐线大致与海岸平行,表、底层分布基本相同(图 3)。

主要选择表层和底层的调查数据,分别绘出无机硒、 Se^{4+} 、 $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ 含量的平面分布图(图 4)。由该图可以看出,溶解无机硒的分布有明显

表 2 渤海无机硒总量及 Se^{4+} 的含量

Tab.2 Concentration of total inorganic selenium and selenite in Bohai Sea

站位	无机硒总量 (nmol/L)					Se^{4+} (nmol/L)				
	0m	5m	10m	20m	底层	0m	5m	10m	20m	底层
B1	2.41	2.57			2.43	0.47	0.48			0.46
B2	1.24	1.33			1.14	0.18	0.23			0.29
C1	2.04	2.23			2.22	0.67	0.72			0.67
C2	1.36	1.51			2.11	0.53	0.29			0.33
C3	1.48	1.27			1.14	0.41	0.25			0.35
D4	1.11	1.24	1.32		1.03	0.28	0.37	0.38		0.24
D3	1.72	1.53	1.29		1.24	0.27	0.24	0.27		0.29
D2	1.61	1.67	1.85		1.36	0.35	0.33	0.37		0.30
D1	1.51	1.41			1.27	0.20	0.32			0.28
E1	1.27	1.28	1.09		1.28	0.43	0.34	,		0.44
E2	1.06	0.99	0.94		1.20	0.42	0.42	0.37		0.32
E3	1.17	1.25	1.19		1.55	0.27	0.30	0.35		0.32
E4	1.46	1.49	1.60		1.23	0.38	0.32	0.44		0.49
E5	1.56	1.46	1.61		1.65	0.38	0.37	0.47		0.44
F5	1.43	1.30	1.36		1.14	0.37	0.44	0.44		0.23
F4	1.36	1.43	1.28		1.20	0.48	0.43	0.38		0.32
F3	1.55	1.52	1.48		1.49	0.53	0.49	0.48		0.51
F2	1.05	1.17	1.14		1.27	0.33	0.35	0.32		0.33
F1	1.03	1.33	1.36		1.03	0.42	0.38	0.43		0.27
G1	1.36	1.25	1.27		1.20	0.56	0.51	0.47		0.43
G2	1.14	1.20	1.08		1.18	0.47	0.42	0.42		0.29
G3	1.08	1.05	1.11		1.17	0.66	0.53	0.58		0.56
G4	1.68	1.57	1.44		1.32	0.52	0.68	0.61		0.60
G5	1.71	1.65	1.57		1.38	0.72	0.76	0.56		0.67
D5	0.92	0.98	1.00	1.17	1.27	0.20	0.27	0.27	0.27	0.34
C4	1.09	1.00	1.00		1.19	0.29	0.34	0.29		0.44
A1	0.80	0.77	0.75		0.87	0.46	0.35	0.15		0.27
A2	0.77	1.04	1.03		1.04	0.23	0.34	0.28		0.42
A3	0.90	0.85	0.73	0.80	1.58	0.38	0.35	0.37	0.29	0.34
A4	0.95	0.95	1.04	1.24	1.41	0.20	0.19	0.23	0.34	0.35

的梯度,其分布趋势为:近岸海区浓度高,由近岸往中部海区递降,最高值出现在海区西南部的黄河口附近,并由沿岸向海区中部呈梯度递减,最低值出现在渤海海峡口北部老铁山水道处。相对而言,海区西南部梯度较明显,而海区中部分布较为均匀。从整个调查区域来看,渤海无机硒的表层和底层分布趋势基本一致。

Se^{4+} 的分布特点与无机硒总量相近,其分布

也呈明显的梯度,与无机硒总量不同的是: Se^{4+} 的高值出现在西南部的黄河口处,然后向海区中部呈梯度递减,最低值也出现在海峡口处,底层海峡口处略高于表层。

$\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ 值除北部的辽东湾口和渤海湾口的西北部高于 0.40 外,其他地区分布比较均匀,皆在 0.40 左右,低于大洋水的值 (Cutter *et al.*, 1984、1995)。这可能是海水中的硒主要来自陆地

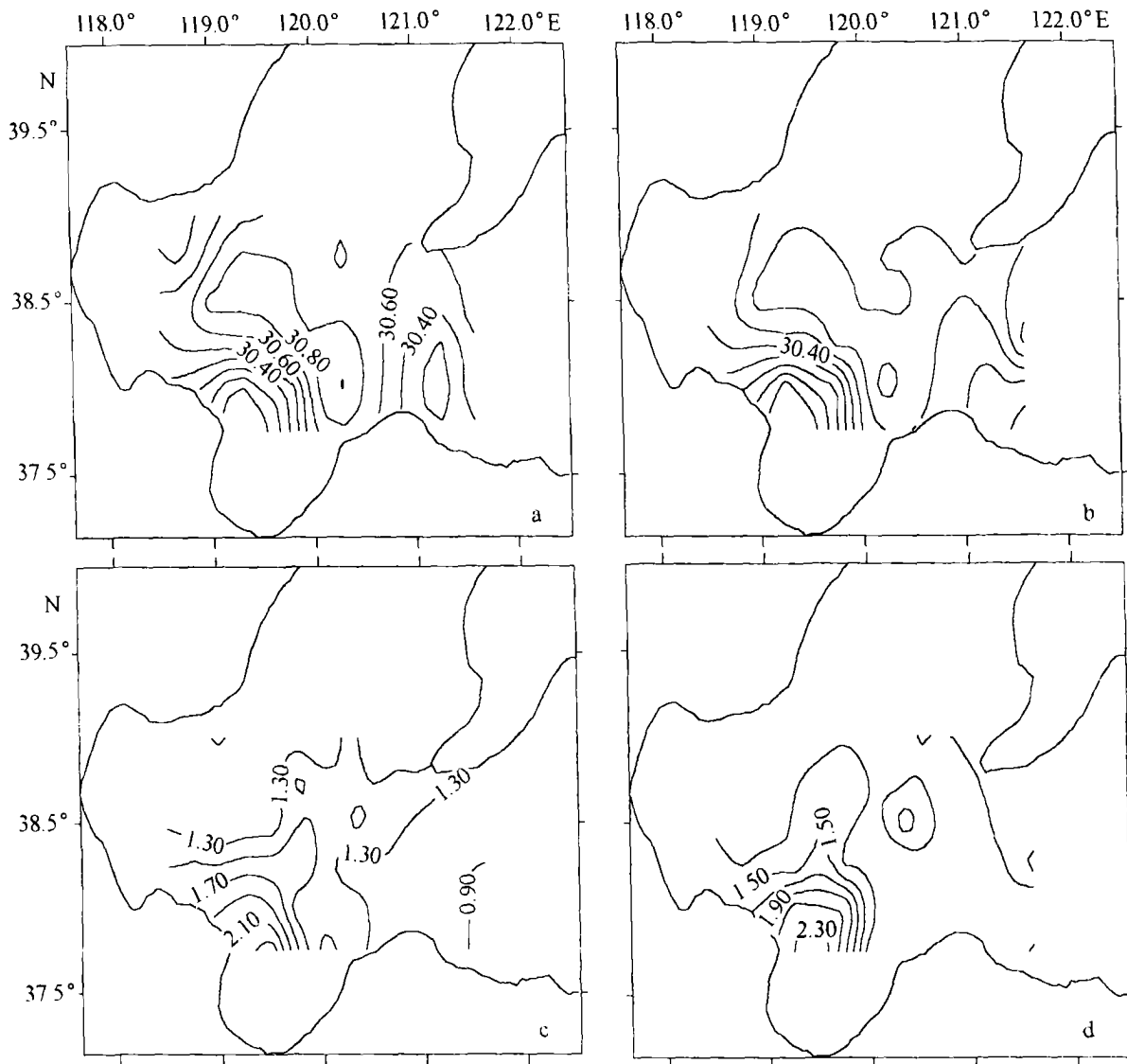


图3 盐度、无机硒的平面分布

a. 表层盐度; b. 底层盐度; c. 表层 DISE (nmol/L); d. 底层 DISE (nmol/L)

Fig.3 Horizontal distributions of salinity and dissolved inorganic selenium (DISE)

a. Superficial salinity; b. Bottom layer salinity; c. Superficial DISE (nmol/L); d. Bottom layer DISE (nmol/L)

径流,而黄河对渤海的贡献最大,黄河水 $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ 为 0.37,从而造成渤海 $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ 值较低。

2.3.2 硒的垂直分布 由于渤海水深较浅,上下混合均匀。渤海水中大部分地区无机硒总量的垂直分布比较均匀,表、底层差别不大,只是在东部海峡口分层现象比较明显,底层明显高于表层。由盐度、无机硒总量的平面分布图(图3)可看出,高盐、高硒的黄海水从底部楔入是导致底层硒含量高于表层硒含量的主要原因。

2.3.3 断面分布 对海峡口及黄河口-大连两条断面结果进行分析(图5),以考察不同水团

(黄河、黄海)对渤海的影响。

由 A 断面盐度、无机硒的分布可看出,由于高盐、高硒黄海水从底部的输入,在 A3、A4 站 20m 以下盐度、溶解无机硒总量出现层化,从底部向上逐渐降低;而 A1 站至 A3 站中、表层盐度分布比较均匀。此外 A 断面南部由于近岸的影响,无机硒含量较高。

从黄河口-大连断面盐度、无机硒的分布可看出:黄河冲淡水是齐头向海区中部推进,表、底层分布较均匀,冲淡水的末端在 D3 站附近。盐度由黄河口附近的 C1 站向海区中部呈梯度递

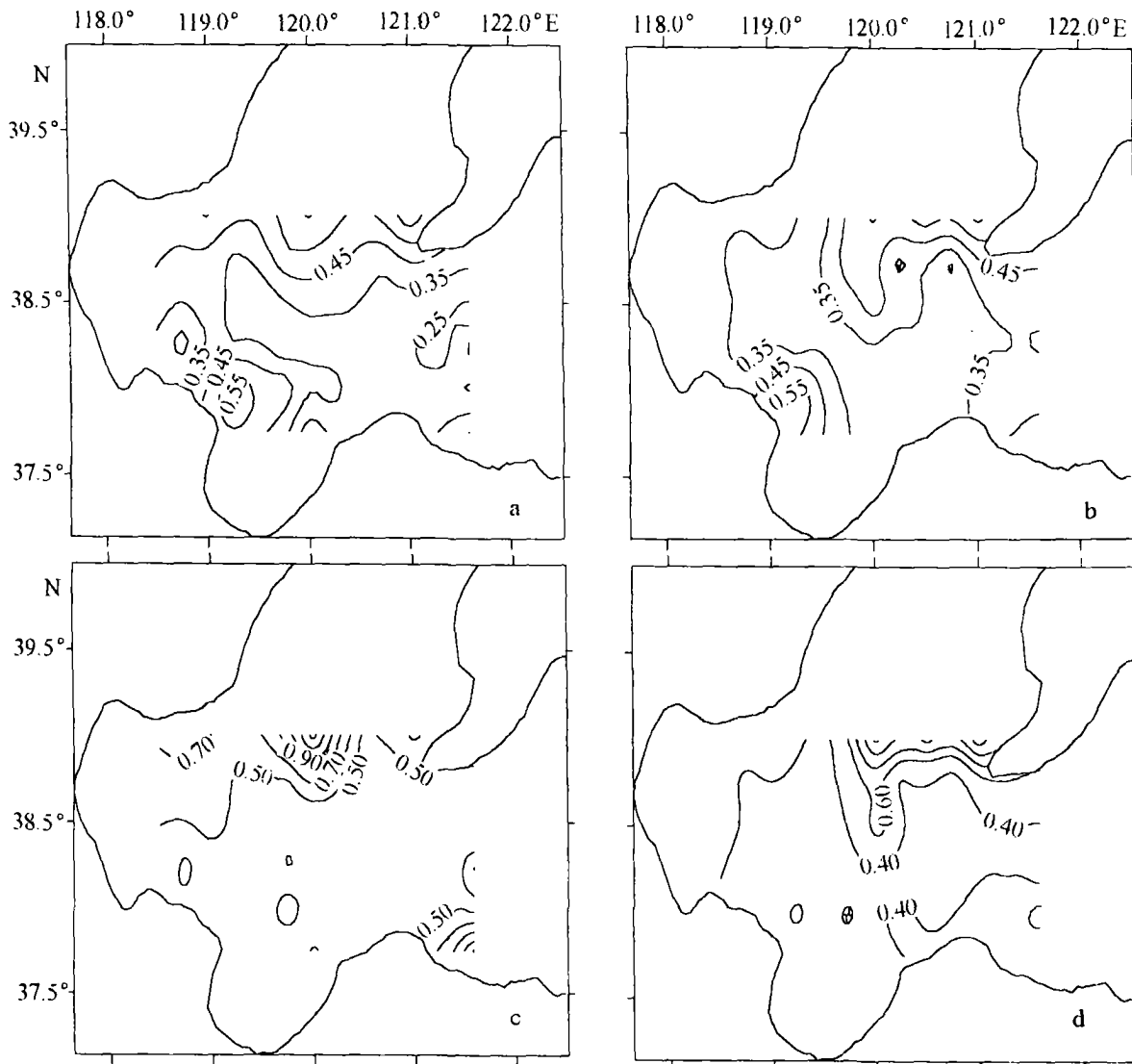


图4 Se^{4+} 、 $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ 的平面分布

a. 表层 Se^{4+} (nmol/L); b. 底层 Se^{4+} (nmol/L); c. 表层 $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$; d. 底层 $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$

Fig.4 Horizontal distribution of selenite and $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$

a. Superficial Se^{4+} (nmol/L); b. Bottom layer Se^{4+} (nmol/L); c. Superficial $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$; d. Bottom layer $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$

增,而无机硒呈梯度递减。

由实验结果可明显看出,影响渤海硒的生物地球化学主要来自两个水团:一个是来自黄河的冲淡水,其中溶解无机硒的含量较高,影响范围主要集中在渤海中央海区中南部;另一个是从渤海海峡北部老铁山岬和北城隍岛之间的老铁山水道进入渤海的黄海水团,它的盐度和溶解无机硒的浓度略高于渤海水。

3 结论

(1) 渤海无机硒总量和 Se^{4+} 含量的变化范围分别为 0.73—2.57nmol/L、0.18—0.72 nmol/L,平

均含量分别为 1.31nmol/L、0.47nmol/L; $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ 为 0.68。渤海无机硒的含量与大洋水相当,无机硒主要以 Se^{6+} 为主。

(2) 渤海无机硒的平面分布存在明显的梯度,由沿岸向中央海区递减;垂直分布较均匀,表、底层差别不大。

(3) 渤海无机硒的分布明显受两个水团的影响:一个是来自黄河的冲淡水,其中溶解态无机硒的含量较高,影响范围主要集中在渤海中央海区中南部;另一个是从渤海海峡北部老铁山岬和北城隍岛之间的老铁山水道进入渤海的黄海水团,它的盐度和溶解态无机硒的浓度略高于渤海水。

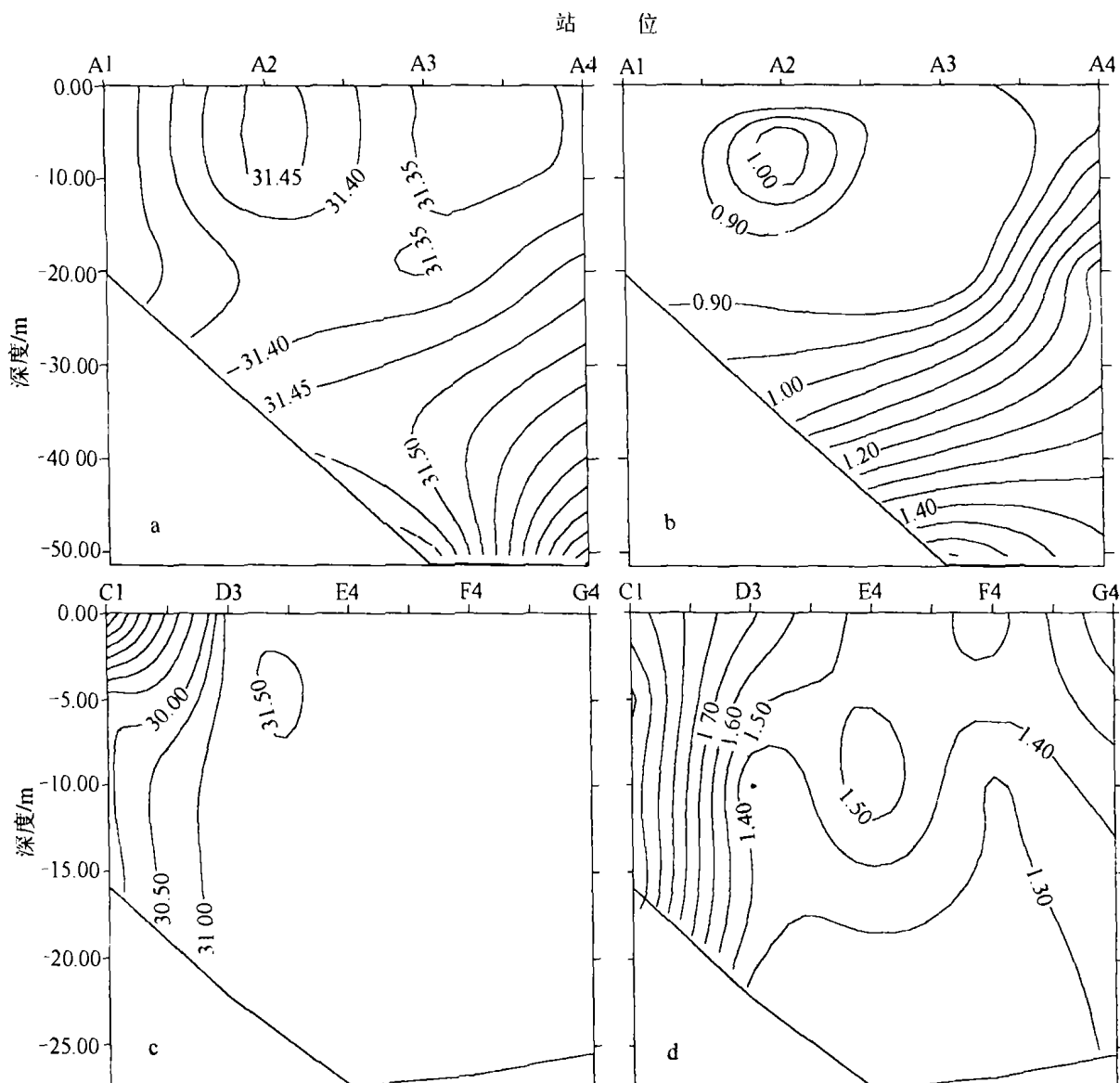


图 5 盐度、无机硒的断面分布

a. 盐度; b. DISe (nmol/L); c. 盐度; d. DISe (nmol/L)

Fig.5 Vertical distribution of salinity and dissolved inorganic selenium (DISe)

a. salinity, b. DISe (nmol/L); c. Salinity; d. DISe (nmol/L)

参 考 文 献

于志刚,米铁柱,谢宝栋等,2000.二十年来渤海生态环境参数的演化和相互关系.海洋环境科学,19(1):15—20
 陈春英,贺海鹰,1994.环境中的硒.武汉:华中理工大学出版社,283
 辛宝恒,1991.黄海渤海大风论.北京:气象出版社,20
 胡明辉,刘道礼,杨逸萍,1988.海洋中硒的双箱模式及地球化学特性.厦门大学学报(自然科学版),27(1):93—97
 蒲家彬,1990.海洋环境样品中硒的测定.海洋环境科学,

9(3):48—53
 Abde-Moati M A R,1998. Speciation of selenium in a Nile Delta Lagoon and SE Mediterranean Sea Mixing Zone. Estuarine Coastal and Shelf Science, 46:621—628
 Cutter G A, Cutter L S, 1995. Behavior of antimony, arsenic, and selenium in the Atlantic Ocean. Marine Chemistry, 49: 295—306
 Cutter G A, Bruland K W, 1984. The marine biogeochemistry of selenium: a re-evaluation. Limnol Oceanog, 29: 1179—1192
 Guan Daoming, Martin J M, 1991. Selenium distribution in the Rhone delta and the Gulf of Lions. Marine Chemistry, 36:

- 303—316
- Hung J J, Shy C P, 1995. Speciation of dissolved selenium in the Kaoping River and Erhjen Rivers and Estuaries, Southwestern Taiwan. *Estuaries*, 18(1B): 234—240
- Measures C J, Burton J D, 1980. The vertical distribution and oxidation states of selenium in the northeast Atlantic Ocean and their relationship to biological process. *Earth Planet Sci Lett*, 49:385—396
- Price N M, Thomson P A, Harrison P J, 1987. An essential element for growth of the coastal marine diatom *Thalassiosira pseudonana* (Bacillariophyceae). *J Phycol*, 23:1—9
- Robberecht H, Van Griekert R, 1982. Selenium in environmental waters: Determination, speciation and concentration levels. *Talanta*, 29: 823—844
- Seyler P, Martin J, 1990. Distribution of Arsenic and total dissolved arsenic in major French estuaries: depends on biogeochemical process and anthropogenic inputs. *Marine Chemistry*, 29: 277—294
- Takaganagi K, Wong G T F, 1984. Dissolved inorganic and organic selenium in the Orea Basin. *Geochim Cosmochim Acta*, 49: 539—546

SPECIES AND DISTRIBUTION OF INORGANIC SELENIUM IN THE BOHAI SEA

YAO Qing-Zhen, ZHANG Jing[†]

(Fisheries college, Shanghai Fisheries University, 200090;

State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai, 200062)

[†](State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai, 200062;

College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, 266003)

Abstract In this work, we reported the data of inorganic selenium species from the Central Bohai (118.5°—120.0°E and 38.0°—39.0°N) in September 1998. The field observations were undertaken through the cruise of “R/V Dong Fang Hong 2”. Water samples were taken at 30 grid stations to determine inorganic selenium. Samples were collected using 10L Niskin bottles deployed by CTD rosette (Model: Seabird 911 Plus). Samples of depth profiles were taken according to CTD readings. Water samples were filtered immediately on board within clean bench through pre-cleaned 0.45 μ m Nuclepore filters. The filtrates were placed in 500ml acid-cleaned polyethylene bottles and acidified to pH 2 with HCl and kept frozen. The study is aimed to understand the selenium dynamics in the Bohai Sea and its relationship with sustainability of ecosystems at low tropic level.

Selenite is determined by hydrate generation and Atomic Fluorescence Spectrometry (HG-AFS) in combination, with detection limit 0.06nmol/L. The HG-AFS determinations are made in triplicate with precision < 5% at concentration of 0.5nmol/L. Dissolved inorganic selenium (DISe) is determined by HG-AFS after boiling samples with acidity of 4mol/L (HCl) for 6 min to transform selenate to selenite. Difference between DISe and selenite provide information of selenate. The detection limit of selenate is 0.09nmol/L with the precision of 5.4%. The precision and accuracy of inorganic selenium analysis was daily monitored by national standard samples. The recovery of the determination is 95%—105%.

Concentrations ranged from 0.26—0.69nmol/L for selenite and 0.80—2.47nmol/L for DISe in the Bohai Sea, with average of 0.47nmol/L and 1.31nmol/L, respectively. The concentrations of selenite and DISe decreased gradually from the coastal to the central of Bohai Sea. The highest value of 0.69nmol/L for selenite and 2.47nmol/L for DISe were found at the southwest part of study area of the Laizhou Bay, a region affected by the Huanghe inflow. Higher levels of selenite and DISe were also found in the Liaodong Bay with a mean value of 0.60nmol/L at both surface and near-bottom waters. The lowest values of selenite 0.27nmol/L and DISe 0.64nmol/L were found at the Bohai Strait showing influence of the Yellow Sea. Moreover, the concentration of selenite, a thermodynamically unstable species, was lower than that of selenate from most stations of Bohai Sea. The ratio of Se^{4+}/Se^{6+} varied between 0.34 and 1.95, with an average of 0.68. The Se^{4+}/Se^{6+} ratio has different distribution from those of selenite and DISe,

it is lower than 0.5 in most part of study area except at Liaodong Bay, where $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ is >0.5 and decrease gradiently to the central of Bohai Sea. Hence, the predominant species of dissolved inorganic selenium found in the Bohai Sea is selenate. The speciation of DISe was mainly controlled by the biological process in September 1998.

Water column is well mixed in most part of the Bohai Sea. Data of selenite and DISe are comparable between surface and near-bottom waters. However, stratification is found at section A1-A4 because of the input of the cold Yellow Sea water, where selenite and DISe concentrations differs between the surface and bottom waters in September. Concentrations increased gradually from 0.20nmol/L for selenite and 0.77 nmol/L for DISe at surface water to 0.41nmol/L and 1.58 nmol/L near-bottom in the north of the Bohai Strait, respectively. Salinity data shows 32.0 for the bottom and 31.4 for the surface. There exists two water masses in the area, one comes from Huanghe (Yellow) River and the other from Yellow Sea. Huanghe River is one of the main source of inorganic selenium.

Key words Inorganic selenium, Species, Distribution, Bohai Sea

征集《海洋与湖沼》封面彩色图片

为了使《海洋与湖沼》期刊封面能更好地与国际期刊接轨,又能体现出其学科特色,起到美化封面的效果,自 2004 年第 1 期开始,拟定每期更换一个彩色封面图片,故向广大海洋湖沼科技工作者组约附有较高学术价值的质优彩色图版的稿件,一旦选用,稿件优先发表。欢迎积极投稿。

来稿请寄:青岛市南海路 7 号《海洋与湖沼》编辑部收

E-mail:pychen@ms.qdio.ac.cn 电话:0532-2898753