Vol. 2 2 , No. 2 May . 2 0 0 3

【调查与研究】

我国典型海域主要生物体微量元素 含量的统计研究

郭卫东,杨逸萍,石 谦,胡明辉

(厦门大学海洋系,亚热带海洋研究所,福建,厦门 361005)

关键词:海洋生物;微量元素;概率分布;中国近海

中图分类号: P734 + .5;Q581 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2003)02-0001-05

Statistical study of trace elemental concentrations in major types of organisms from typical Chinese coastal waters

GUO Wei-dong, YANG Yi-ping, SHI Qian, HU Ming-hui (Department of Oceanography, Institute of Subtropical Oceanography, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The probability distribution of the trace elements Fe , Mn , Zn , Cu , Sr and Ba in the marine organisms collected from the typical Chinese coastal water swere studied and compared with those of major elements Ca and Mg. All the distributions for the trace elements in macrophytes , benthic molluscs , crustaceans , cephalopods and different tissues in the fish (muscle , liver and bone) were nearly found to show the positive skewness , and a relatively large number of the marine organisms with low concentrations for the element and only a few organisms with disproportionately high concentrations. Their distribution types were generally logarithmic normal distribution or nearly logarithmic normal distribution. Distribution of Ca was similar to the trace elements , while Mg the normal distribution. Average concentrations of the major elements in the organisms were calculated based on their probability distributions.

Key words: marine organisms; trace elements; frequency distribution; Chinese coastal waters

微量元素是构成生物体中活性酶及其它 具生命功能蛋白质的关键组分,对生物体的生 命过程具有独特而重要的作用。然而迄今为 止,对海洋生物体中微量元素的研究还不够深 入,一个重要原因是由于种类、发育期、年龄等 生物学因素及季节、海域等环境因素的影响, 海洋生物体内微量元素含量的分布存在较大

的离散性^[1~3],此外,样品采集的随机性很大也是一个不可忽视的因素。研究微量元素在海洋生物体中的概率分布特征,有助于从大量离散性很大的分析数据中,更真实地揭示它们在海洋生物体中分布的一般特征。

本文从中国近海温带(大连和青岛)、亚热带(厦门)和热带(三亚)海域采集了近 200 种

收稿日期: 2002-04-29,修改稿收到日期: 2002-06-28 基金项目: 教育部博士学科重点项目(96038412)

作者简介: 郭卫东(1968-),男,四川省眉山市人,副教授,从事河口化学及海洋生物地球化学研究。

海洋生物样品,根据生态习性分为不同类别,探讨 Fe、Mn、Zn、Cu、Sr、Ba 等微量元素及常量元素 Ca、Mg 在各个类别中的概率分布特征,在此基础上给出各个类别元素含量的平均值、标准差和变异系数等基本统计量,试图对中国近海生物体中微量元素含量的总体水平作一个基本评价。诚然,海洋生物体中微量元素含量与海域环境特征(如水质)有密切关系,由于篇幅所限,对此将另文报道。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与预处理

样品分别于 1997 年 8 月、1998 年 5 月和 1998 年 11 月采集。其中大连海域采集紫菜等大型藻类 6 种,虾夷扇贝等底栖软体动物 7 种,太平洋褶柔鱼等头足类 3 种,三疣梭子蟹等甲壳动物 5 种,蓝点马鲛等鱼类 32 种;青岛海域采集海带等大型藻类 6 种,栉孔扇贝等底栖软体动物 5 种,太平洋褶柔鱼等头足类 2 种,三疣梭子蟹等甲壳动物 2 种,蓝点马鲛等鱼类 16 种;厦门海域采集紫菜等大型藻类 3 种,栉江珧等底栖软体动物 2 种,中国枪乌贼等头足类 3 种,远海梭子蟹等甲壳动物 2 种,乌鲳等鱼类 24 种;三亚海域采集马尾藻 1 种,翡翠贻贝等底栖软体动物 9 种,柔鱼等头足类

Tab. 1

4种,远海梭子蟹1种,长吻丝鲹等鱼类33种。

大型藻类先用蒸馏水洗净表面吸附物质,再用亚沸水冲洗干净。动物样品洗净后进行分样处理,鱼类取前背部肌肉、肝脏及骨骼(尾椎骨),头足纲取胴部肌肉,底栖软体动物取软组织,甲壳纲取背部肌肉。所有样品于 60 ℃左右烘干至恒重。分样过程中采用洁净措施防止沾污。

1.2 样品分析

称取适量烘干样品 $(0.2 \sim 0.3 \text{ g})$ 于聚四氟乙烯消化罐中,加入浓 HNO_3 (优级纯)和 H_2O_2 (分析纯)于 150 下消化,用 E984型 ICPAES 进行元素测定。选用性质接近的国家一级标准物质贻贝(CBW 08571)和猪肝(CBW 08551)监测分析结果。

1.3 统计单元的划分

所采生物样品按类别和生态习性可分为 大型藻类、底栖软体动物、头足类软体动物、甲 壳动物和鱼类。其中鱼类按组织器官不同又 分为肌肉、肝脏和骨骼。这样一共划分了7个 统计单元,如表1所示。

2 结果与讨论

2.1 微量元素含量概率分布曲线的偏斜系数

表 1 海洋生物体中元素含量概率分布的偏斜系数 (Cs)

Skewness probability of the element concentrations in the marine organisms

统计单元 Fe Mn Zn Cu Sr Ba Mg _ 大型藻类 0.26 0.770.79 16 0.551.21 底栖软体动物 1.34 1.29 3.84 1.25 25 1.56 1.42 头足类软体动物 0.86 1.44 1.19 15 1.32 0.83 1.41 甲壳动物 10 0.871.39 0.68 0.84 0.72 鱼类肌肉 105 5.28 1.84 5.56 3.89 - 0.50 鱼类肝脏 0.39 3.12 2.54 0.75 28 3.17 1.81 2.65 鱼类骨骼 76 3.40 2.55 3.20

偏斜系数(Cs) 反映元素含量的概率分布相对于正态分布的偏离程度,正态分布的Cs为 0。 Cs 的数值越大,表示偏离正态分布的程度越大,它可由下式求出[14]:

$$Cs = \sum (X_i - AM)^3 / (n \times s^3)_{\circ}$$

其中:AM 为算术平均值;s 为标准差;n 为样品数。

由表 2 可见,对上述 7 个统计单元而言,

所有微量元素的 Cs 值均大干 0.说明这几个 含量。Lobel 等从未污染水域采集了数百个水 上不呈正态分布,而是表现出不同程度的正偏 态分布。这表明大多数生物体内微量元素的 含量都比较低,只有个别生物有不成比例的高

类别的海洋生物体中的微量元素的含量基本 生生物样品 .对 11 种不同组织中 27 种元素的 概率分布进行研究后发现,除 Se 外的微量元 素分布都呈现一定的正偏斜度[5],与我们的 研究结果一致。

表 2 中国近海主要生物类群元素含量的基本统计量

Tab. 2. Statistical parameters of types in the major element in the organisms from Chinese coastal waters

| 统计单元 | 元素 | 样品数 | 全 距 | 平均值 | 标准差 | Cv | 含量范围 (80 %置信区间) |
|---------|----|-----|-------------|--------|--------|------|--------------------|
| 大型藻类 | Fe | 16 | 209 ~ 2 210 | 597 | 2.48 | 1.13 | 187 ~ 1 910 |
| | Mn | | 9.94 ~ 151 | 67.1 | 44.9 | 0.67 | 9.59 ~ 125 |
| | Zn | | 10.4 ~ 260 | 57.6 | 2.37 | 1.05 | 19.1 ~ 174 |
| | Cu | | 1.59 ~ 28.5 | 7.77 | 2.36 | 1.04 | 2.59 ~ 23.3 |
| | Sr | | ND ~ 598 | 101 * | - | - | - |
| | Ba | | 1.63 ~ 67.7 | 13.7 | 3.34 | 1.81 | 2.93 ~ 64.0 |
| 底栖软体动物 | Fe | 25 | 8.29 ~ 214 | 44.5 | 2.31 | 1.00 | 15.3 ~ 130 |
| | Mn | | 0.24 ~ 23.1 | 3.55 | 3.00 | 1.53 | 0.87 ~ 14.5 |
| | Zn | | 22.6~155 | 61.7 | 1.48 | 0.41 | 37.3 ~ 102 |
| | Cu | | 0.13 ~ 72.1 | 3.11 | 3.27 | 1.75 | 0.68 ~ 14.2 |
| | Sr | | 3.73 ~ 32.4 | 9.88 | 1.80 | 0.64 | 4.65 ~ 21.0 |
| | Ba | | ND ~ 5.00 | 0.25 * | - | - | - |
| | Ca | | 300 ~ 3 800 | 934 | 2.01 | 0.79 | 382 ~ 2 280 |
| 甲壳动物 | Fe | 10 | 8.52~71.5 | 17.8 | 3.25 | 0.77 | 7.45 ~ 42.4 |
| | Mn | | 0.76 ~ 59.6 | 3.10 | 3.35 | 1.82 | 0.66~14.6 |
| | Zn | | 99.0 ~ 276 | 141 | 1.41 | 0.36 | 90.4~219 |
| | Cu | | 6.19 ~ 132 | 26.1 | 2.39 | 1.07 | 8.54~79.7 |
| | Sr | | 7.86~136 | 31.8 | 2.34 | 1.03 | 10.7 ~ 94.2 |
| | Ba | | ND ~ 3.45 | 0.31 * | - | - | - |
| 头足类软体动物 | Fe | 15 | 5.59 ~ 128 | 21.1 | 2.83 | 1.40 | 5.57 ~ 80.1 |
| | Mn | | 0.86~13.9 | 3.34 | 2.64 | 1.25 | 0.96~11.6 |
| | Zn | | 19.9 ~ 163 | 63.3 | 1.79 | 0.64 | 30.0 ~ 133 |
| | Cu | | 2.45 ~ 48.6 | 10.7 | 2.28 | 0.99 | 3.73 ~ 30.8 |
| | Sr | | 3.91 ~ 28.6 | 10.8 | 1.63 | 0.52 | 5.76 ~ 20.2 |
| | Ba | | ND ~ 10.7 | 0.71 * | - | - | - |
| | Ca | | 269 ~ 2 520 | 838 | 1.72 | 0.59 | 418 ~ 1 680 |
| 鱼类肌肉 | Fe | 105 | 0.71 ~ 80.1 | 11.4 | 2.48 | 1.13 | 3.56~36.5 |
| | Mn | | ND ~ 13.2 | 0.97 | - | - | - |
| | Zn | | 5.04 ~ 62.2 | 17.0 | 1.56 | 0.47 | 9.61~29.9 |
| | Cu | | ND ~ 12.4 | 2.00 | - | - | - |
| | Sr | | 0.22~9.12 | 1.59 | 2.33 | 1.02 | 0.54~4.68 |
| | Ba | | ND ~ 4.65 | 0.28 | - | - | - |
| | Ca | | 151 ~ 1 880 | 456 | 1.71 | 0.58 | 229 ~ 908 |
| | Mg | | 499 ~ 1 890 | 1260 | 264.90 | 0.21 | 917 ~ 1 600 |

^{*} 该元素有部分样品未检出,用中位值表示;单位: x10⁻⁶

从生物类别来看,甲壳动物和鱼类体内微 量元素的 Cs 值较高,软体动物次之,大型藻类 则较低。这可能是因为不同的种类对元素的

吸收、积累和排泄存在较大差异所致。此外, 同一类别生物的不同元素的偏斜度也有较大 差别。

鱼类肌肉和肝脏中的常量元素 Ca 的 Cs 值的变化趋势与 Sr 非常接近 ,对表 2 中 8 个 Sr - Ca 元素对的 Cs 值作线形回归分析 ,发现 其相关性非常显著 (p < 0.001) ,这是两者在生物体中性质相似性的一种反映。但 Mg 虽然同 Ca 、Sr 一样都位于周期表的第 II 主族 ,但其 Cs 值却很小 ,究其原因可能与它们在生物体内的赋存状态及生理功能的差异有关。

2.2 微量元素含量概率分布类型的判定

判别概率分布类型的方法很多,本文选用被确定为国家标准的 Shapiro - Wilk (样品数 n 在 $3 \sim 50$ 之间) 和 D 'Agostino (50 < n < 1000) 正态性检验方法^[4]。判定时同时给出了正态及对数正态两种假设,信度选为 0.05,如两种分布都显著,则以显著性高者确定为其分布类型。从统计结果来看,除大型藻类中Mn、鱼类肝脏中 Zn 为正态分布,鱼类骨骼中Zn 为偏态分布外,其它微量元素都为对数正态分布或近似为对数正态分布。

徐小清等对洞庭湖水系鲤鱼中元素背景值的研究发现,As、Cd、Zn的概率分布类型为偏态分布,而 Fe、Cu、Hg、Pb 为对数正态分布^[6],说明陆地淡水鱼类的微量元素通常都不呈正态分布,这与海洋生物的情况相似。近年来对陆地水系和土壤中元素环境背景值的研究,也发现江河水^[7]和土壤^[8]中微量元素含量的概率分布类型多为对数正态分布或近似为对数正态分布,与生物体中微量元素的分布规律一致,这表明对数正态分布或近似对数正态分布可能是自然界中微量元素分布的一个比较普遍的特征。

常量元素 Ca、Mg 的概率分布特征也不相同。如鱼类肌肉和肝脏中 Mg 为正态分布,淡水的鲤鱼体内的 Mg 的情况也是如此 Ca 则为对数正态分布。Ca 、Ca 则为对数正态分布。Ca 、Ca 侧方不同可能与两者 Ca 值的差异一样,主要与它们在生物体内存在形式上的差异有关。

2.3 微量元素含量的基本统计量

海洋生物体中元素含量水平的表示应给 出其集中趋势及数据的分散程度。其中,不同 的分布类型应用不同的统计方法处理。对数 正态分布用几何平均值代表该元素含量的集 中趋势,用几何标准差来表示其分散的程度; 正态分布用算术平均值和算术标准差表示;而 偏态分布则用中位值及其标准差表示。表 2 为经过数据处理得到的大型藻类、软体动物、 甲壳动物及鱼类肌肉中微量元素(包括常量元素 Ca、Mg)含量的基本统计量,由于这些样品 均采自各典型海域,所以它基本能反映中国近 海海洋生物体中元素含量分布的总体水平。

2.4 海洋生物体中微量元素含量的若干分布 特征

2.4.1 不同生物类群比较

从表 2 可以看出, Fe 和 Mn、Zn 和 Cu、Sr 和 Ba 在 5 种不同类别的海洋生物体中的含量变化趋势非常一致,表现出较明显的同步效应。由于这 3 组元素离子的性质及结构各自都很相似,表明微量元素在海洋生物体中的分布可能受到元素本身物化性质的制约。此外,生物体中 Fe、Zn 和 Sr 的含量通常都高于 Mn、Cu 和 Ba 的含量,而前者在海水中的含量一般比后者高,体现了生物对元素的利用服从丰度规律,即对于物化性质相近的元素,生物优先利用背景浓度高的元素。

元素在不同生物类群中的含量顺序也表现出一定的规律性。例如,Fe、Mn 为大型藻类 > 底栖软体动物 > 甲壳动物(头足类软体动物 > 鱼类,Sr、Ba 的情况与 Fe、Mn 比较接近,也是藻类中的元素含量最高,说明藻类对这些元素有很强的富集能力。但 Zn、Cu 则不然,其含量顺序大致为甲壳动物 > 头足类 > 底栖软体动物 > 藻类 > 鱼类,即 Cu、Zn 在甲壳动物中的含量最高,其原因与这些动物血液中血蓝蛋白含 Cu 有关^[9]。与其它生物类群相比,鱼类中的微量元素含量普遍较低。

2.4.2 元素含量顺序比较

不同生物类群中元素含量大小顺序存在一定的差异。以生物必需元素 Fe、Mn、Zn、Cu为例,虽然各个类别都是 Fe > Mn、Zn > Cu,但若将四个元素排序的话,其顺序就不尽一致。大型藻类中 Fe 含量最高,其次是 Zn、Mn,Cu含量较低。软体动物、甲壳动物和鱼类肌肉中通常 Zn 含量最高,大小顺序为 Zn > Fe > Cu > Mn。与鱼类肌肉不同,鱼类肝脏的 Fe 含量远

高于 Zn,其顺序为 Fe > > Zn > Cu > Mn。

3 结论

- (1) 我国典型海域主要生物类别中微量元素 Fe、Mn、Zn、Cu、Sr、Ba 的概率分布曲线具正偏态性质,概率分布类型大多为对数正态分布或近似对数正态分布,表明对某一特定微量元素,大多数生物体中的含量都比较低,只有个别生物有不成比例的高含量。
- (2) 微量元素在海洋生物体中的分布受到元素本身物化性质的制约,同时生物对元素的利用服从丰度规律。
- (3) Fe、M、Sr、Ba 在大型藻类中含量最高,而 Cu、Zn 在甲壳动物中的含量最高,鱼类中的微量元素含量普遍较低。

参考文献:

[1] 吴玉霖,崔可铎,赵鸿儒,等. 渤海无脊椎动物体内痕量金属含量的研究[J]. 海洋与湖沼,1986,17:539-547.

- [2] LEEBG, WALLACEWG, LUOMASN. Uptake and loss kinetics of Cd, Cr and Zn in the bivalves Potamocorbula amurensis and Macoma balthica: Effects of size and salinity[J]. Mar Ecol Prog Ser, 1998, 175: 177-189.
- [3] RAINBOW P S. Trace metal accumulation in marine invertebrates: Marine biology or marine chemistry? [J]. J Mar Biol Ass U K, 1997, 77: 195-210.
- [4] 吴 翊,李永乐,胡庆军. 应用数理统计[M]. 长沙:国 防科技大学出版社,1995.123-127.
- [5] LOBEL PB, BEL KHODE SP, BAJDIK C, et al. General characteristics of the frequency distributions of element concentrations and of interelemental correlations in aquatic organisms[J]. Mar Environ Res, 1992, 33: 111-126.
- [6] 徐小清,邓冠强,惠嘉玉,等. 鱼体微量元素含量与其生长关系的研究[A]. 章 申,张立成. 化学元素水环境背景值研究[C]. 北京:测绘出版社,1990,132-139.
- [7] 王 云,魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 北京:中国 环境科学出版社,1995,289-318.
- [8] 杨吉忠,熊定国,文玉芳,等. 岷-沱江水系金属元素水环境背景值及其特征初探[A].章申,张立成. 化学元素水环境背景值研究[C]. 北京:测绘出版社,1990.25-43.
- [9] 江静波. 无脊椎动物学[M]. 北京:高等教育出版社, 1985.

期刊知识介 绍

1. 什么是核心期刊?

1934年,著名文献学家布拉得福首先揭示了文献集中与分散的规律,发现某时期某学科 1/3 的论文刊登载 3.2 %的期刊上;1967年联合国教科文组织研究了二次文献在期刊上的分布,发现 75 %的论文出现在 10 %的期刊中;1971年,SCI的创始人费尔德统计了参考文献在期刊上的分布情况,发现 24 %的引文出现在 1.25 %的期刊上,等等。这些研究都表明期刊的确存在"核心效应",从而衍生了"核心期刊"的概念。20 世纪 80 年代,"核心期刊"概念引入我国。从 1990年起,我国已评定了三次核心期刊,平均每 4 年一次,其结果刊载于《中文核心期刊更目总览》。

关于核心期刊,目前公认的概念,即某学科(或专业,或专题)的核心期刊,是指该学科所涉及的期刊中,刊载学科论文较多(即信息量较大的),论文学术水平较高的,并能反映本学科最新研究成果及本学科前沿研究状况和发展趋势的,较为该学科重视的期刊。

本刊编辑部