人类活动对铬生物地球化学循环的影响

Effects on Biogeochemical Cycles of Chromium from Anthropogenic Sources

朱定祥 倪守斌 (中国科学技术大学地球与空间科学学院,合肥 230026) Zhu Dingxiang Ni Shoubin (College of Earth and Space, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

通过建立 2 个简单的铬生物地球化学循环模型 PM 和 CM,来说明人类工业活动对铬的生物地球化学循环的影响。通过 摘要 对 PM 和 CM 的比较发现,人类的工业活动每年向陆地、海洋和大气圈中输入的铬总量达 1.07 × 10¹²g,分别占到其各自总输入通量 中的 69.65%、56.96%和 38.23%,人类活动向环境中释放的铬正成为其主要来源。

关键词:人类 铬 生物地球化学 循环 生物效应

Two simple biogeochemical cycle models (PM and CM) were developed to demonstrate the influ-Abstract ence of anthropogenic chromium on the biogeochemical cycles of this trace metal. By comparing PM and CM, it was estimated that the annual chromium emission from anthropogenic sources amounted to 1.07×10^{12} grams accounting for 69.65% of total land loading, 56.96% of total oceanic loading and 38.23% of total atmospheric loading. It revealed that the anthropogenic chromium emission to the environment has become a major contributor. Key words: Anthropogenic Chromium Biogeochemistry Cycle Biologic effect

1 引言

随着工业化进程的加速,环境中铬背景值变化引 起了人们的广泛重视。由于铬在环境中主要为 Cr(Ⅲ) 和 Cr(VI), 两者有着几乎相反的化学性质和生物学 效应: Cr(Ⅲ)在环境中活动性较差, 是人体所必需的 活性微量元素; Cr(VI)的活动性和氧化性都很强, 易被生物吸收,具有致癌变、致畸变、致突变等生物 学特性[1,2],研究人员已经对铬在土壤[3,4]、水[5,6]、 大气[7~9] 中的行为及其生物效应[10,11] 等进行了深入研 究,对其在环境中的行为和转换机制有了一定的认

2 模型建立方法

PM 和 CM 分别代表工业革命以前(设为 1800 年 以前)和现在2个时期铬的生物地球化学循环模型。 每一个模型包含 8 个储库(分别为沉积物、陆地、陆 地生物、海洋生物、海水、花岗/火成岩、大气和人类 活动)、20 个表示自然运动和人类活动引起铬在全球 范围内转移的通量,它们基本上代表了铬在整个环境 中的分布和转移状况。铬在每一个储库中的质量分别 用 M_i 表示, i=1, 2, …8; 各储库之间的通量用 F_{ii} 表 示, *i*为源库, *j*为目标库, *i*、*j*=1, 2, …8, 其中 *i*≠*j*。

识。但多数研究所选择的载体为单体,转移研究也只 是在某2个环境分室之间进行,对铬在全球范围内的 循环研究尚未见报道。本文主要在 Hope^[12] 模型的基础 上,利用已正式出版的文献数据,建立2个简单的铬 生物地球化学循环模型,即PM(Pre-industrial Model: 工业活动前的模型)和 CM(Current Model:现在的模 型),并利用其来模拟研究人类活动对铬生物地球化 学循环的影响。

铬的生物地球化学循环模型见图 1。 所有储库质量单位用 g 表示, 通量单位用 g/a 表 示,停留时间用 a 表示。其中, M₈ 是指人类工业活动 (如燃煤、燃油、采矿、冶金、电镀、制革、染料等 活动)过程中释放的铬。由于陆地、海水和大气圈中 国家重点基础研究课题,编号 2001-CB409806。 第一作者朱定祥,男,1975年生,1999年毕业于安徽机 电学院生物化学工程系,在读硕士研究生。

-124 -



图 1 铬的生物地球化学循环示意

铬元素的形态和浓度值与人类生存的环境关系最为密 切,下面主要分别就人类活动对陆地、海水和大气圈 中铬输入通量的影响、行为、分布、转移及停留时间 等的影响进行讨论。另外,由于铬的环境生物地球化 学循环受不确定自然条件影响因素较多,这里有必要 做些假设:(1)在有人类工业活动以前,即 PM 中通 量 *F*₁₈、*F*₆₈、*F*₈₂、*F*₈₅、*F*₈₇分别为 0;(2)在 PM 中,除 *F*₇₂、*F*₇₅ 通过计算获得外,由于 *F*₂₃、*F*₂₅、*F*₂₇、*F*₄₅、 F_{57} 、 F_{62} 、 F_{67} 绝对值主要受自然条件影响,可以认为 它们与其在 CM 中绝对值相同;(3)陆地生物与陆地 之间铬的转移处于平衡状态,即 $F_{23} = F_{32}$;(4)由于 F_{41} 绝对小,在计算过程中可以忽略,即 $F_{45} = F_{54}$ 。铬 在各储库质量、不同储库之间通量等数据主要来自于 已公开发表的文献资料。

铬在各相关储库中的质量、储库之通量变化范围 和具体参考文献见表 1。

储库质量				储库之间的通量			t		
储库名称	估计量(g)	文献	流向	流量(g/a)	 文献	流向	流量(g/a)	文献	
陆地	2.31×10^{16}	[13]	F ₂₃	2.00×10^{10}	[17]	F ₅₇	0.07 × 10 ⁹	[9]	
$[M_2]$	2.76 × 10 ¹⁶	[14]		3.43×10^{10}	[14]	F_{62}	4.00 × 10 ¹¹	[14]	
• ••			F_{25}	3.70×10^{10}	[14]		2.80×10^{11}	[20]	
				3.60×10^{10}	[18]	F_{67}	1.50×10^{10}	[9]	
海洋	2.28×10^{15}	[15]	F_{27}	2.70×10^{10}	[9]		0.84×10^{10}	[8]	
$[M_4]$	2.11×10^{15}	[16]		5.00×10^{10}	[7]	F_{72}	$F_{72} = (F_{27} + F_{67} + F_{67})$	F ₈₇) × 0.292	
			F_{32}	$F_{32} = F_{23}$		F_{75}	$F_{75} = (F_{27} + F_{67} + F_{67})$	$(F_{87}) \times 0.708$	
			F_{45}	$F_{45} = F_{54}$		F_{82}	8.96 × 10 ¹¹	[8]	

表 1 铬在陆地、海水和大气圈各储库中质量和储库之间通量范围

大气	1.53×10^{10}	[14]	F_{54}	1.50×10^{10}	[13]	F_{85}	1.42×10^{10}	[9]
[<i>M</i> ₇]	1.89×10^{10}	[13]		1.38×10^{10}	[19]	F_{87}	3.05×10^{10}	[8]

3 结果

铬在储库陆地[M₂]、海水[M₅]和大气圈[M₇]中的 质量分别为(2.54±0.23)×10¹⁶、(2.20±0.08)× 10¹⁵、(1.71±0.18)×10¹⁰g。铬在各储库之间的通 量、相关通量占储库总输入通量比例、差异皆用算术 平均值和平均值标准偏差(MSE)表示。铬在储库陆 地[M₂]、海水[M₅]和大气圈[M₇]相关输入通量的平均 值和平均值标准偏差见表 2, PM和CM中每个输入通 量在该储库总输入通量中所占的比例,以及其在 PM

通量	工业化前模型流速	现在模型流速	通量	工业化前模型流速	现在模型流速
F_{23} .	$(2.72 \pm 0.71) \times 10^{10}$	$(2.72 \pm 0.71) \times 10^{10}$	F ₆₂	$(3.40 \pm 0.60) \times 10^{11}$	$(3.40 \pm 0.60) \times 10^{11}$
F_{25}	$(3.65 \pm 0.05) \times 10^{10}$	$(3.65 \pm 0.05) \times 10^{10}$	F ₆₇	$(1.17 \pm 0.33) \times 10^{10}$	$(1.17 \pm 0.33) \times 10^{10}$
F_{27}	$(3.75 \pm 1.25) \times 10^{10}$	$(3.75 \pm 1.25) \times 10^{10}$	$\begin{vmatrix} & F_{72} \\ & F_{75} \end{vmatrix}$	$(1.44 \pm 0.37) \times 10^{10}$	$(2.33 \pm 0.37) \times 10^{10}$
F_{32}	$(2.72 \pm 0.71) \times 10^{10}$	$(2.72 \pm 0.71) \times 10^{10}$		$(3.48 \pm 0.88) \times 10^{10}$	$(5.64 \pm 0.88) \times 10^{10}$
F_{45}	$(1.44 \pm 0.06) \times 10^{10}$	$(1.44 \pm 0.06) \times 10^{10}$	$egin{array}{c c} F_{82} & & \ F_{85} & & \ F_{87} & & \ \end{array}$	0	8.96×10^{11}
F_{54}	$(1.44 \pm 0.06) \times 10^{10}$	$(1.44 \pm 0.06) \times 10^{10}$		0	1.42 × 10 ¹¹
F_{57}	0.07×10^{9}	0.07×10^{9}		0	3.05 × 10 ¹⁰

表 2 PM 和 CM 通量平均值及平均值标准偏差(g/a)

表 3 PM 和 CM 中各相关输入通量占总通量比例(P、C)、差异的平均值(D)和平均值标准偏差(%)

储库	通量(输入)	Р	С	D
	F_{32}	7.13 ± 1.86	2.11 ± 0.55	-5.03 ± 1.86
	F_{62}	89.10 ± 15.72	26.43 ± 0.47	-62.67 ± 15.72
陆地[M ₂]	F_{72}	$\textbf{3.77} \pm \textbf{0.97}$	1.81 ± 0.29	-1.96 ± 0.97
	F_{82}	0	69.65	+69.65
. <u> – .</u>	· F ₂₅	42.59 ± 0.25	14.64 ± 0.20	-27.95 ± 0.25
	F_{45}	16.80 ± 0.70	5.78 ± 0.24	-11.02 ± 0.70
海洋[M₅]	F_{75}	40.61 ± 10.27	22.62 ± 3.53	-17.99 ± 10.27
	F_{85}	0	56.96	+56.96
	F ₂₇	76.11 ± 25.37	47.01 ± 15.67	-29.10 ± 25.37
	F_{57}	0.14	0.09	-0.05
大气圈[M7]	F_{67}	23.75 ± 6.70	14.67 ± 0.09	-9.08 ± 6.70
	F_{87}	0	38.23	+38.23
	F ₁₈	0	1.30	+1.30
人类沽动 $[M_8]$	F_{68}	0	98.70	+98.70

和 CM 中的差别见表 3。

4 讨论

4.1 陆地

陆地中铬的主要来源包括母岩风化、陆地生物死 亡后分解、大气颗粒沉降和人类活动的输入。在 PM 中,陆地中铬主要来自其母岩的风化,占总输入通量 的(89.10±15.72)%,而且,土壤中铬背景浓度值受 其成土母岩类型的影响较大^[21];由陆地生物体死亡分 解后回到土壤和大气沉降到陆地圈中的铬所占比例很 小,前者主要是因为占总铬含量比例较大的生物营养 元素 Cr(II)活动性很差,在土壤中主要以胶体吸附或 凝聚态的形式存在^[3],不易被生物体吸收或转移;后 者主要因为在有人类工业活动之前,空气中的铬丰度 值很低,以几乎没受人类活动影响的南极为例,其铬 含量只有(5.3±3.0)pg/m^{3[22]}。所以,由大气沉降到 陆地的铬约为(1.44±0.37)×10¹⁰g/a,占其总输入通 量的(3.77±0.97)%。有了人类工业活动参与以后, 陆地(土壤)中铬的总输入通量升高了约 2.4 倍。仅 通量 F₇₂ 就比其在 PM 中增加了约 62%,但其在总输入 通量中所占的比例却下降了(-1.96±0.97)%。这些 都是因为人类活动输入铬的通量 F₈₂ 占陆地总输入通量 比例上升到了 69.65%。1976~1996 年之间,波兰华 沙重工业地区表层土壤中铬的浓度变化范围由 5~ 13mg/kg 上升到 4.8~69.6mg/kg,平均值增加超过 55%^[25],这与本文模拟研究的结果 62% 很相近。但由 于达到一定尺寸的颗粒态铬在空气中运送的距离受到 了限制^[8],其相邻的郊区表层土壤元素背景值几乎没

有变化。

陆地中铬的输出通量包括生物吸收、径流入海和 风力转移等。由于土壤中含有大量的有机物和胶体, 人类活动释放的氧化态铬经土壤沥虑后主要转化为活 动性差的 Cr(Ⅲ)或其聚合物,被吸附到胶体表面而 固定下来,所以,人类的工业活动正使得陆地中铬的输 出通量结构比列发生变化。对于铬在土壤中的行为和转 换机理,以及其生物学效应,还有待进一步研究。



4.2 海水

海水中铬的形态包括溶解态和颗粒态,主要来源 于陆地径流、大气颗粒沉降。溶解态铬还可以在水体 与海洋生物体之间相互转移。在有人类活动之前,由 陆地径流、大气颗粒沉降、海洋生物与水体之间相互 转换通量分别占海洋总输入通量的(42.59±0.25)%、 (40.61±10.27)%和(16.80±0.70)%。其中大气颗 粒沉降铬主要为颗粒态,海洋生物与水体之间相互转 换的铬主要为颗粒态,海洋生物与水体之间相互转 换的铬主要为溶解态,而陆地径流输入到海水中的铬 则二者皆有,所占的比例也最高。自人类工业活动 (如制革工业、电镀行业、冶金工业等污水排放)参 与以来,由此引起的总输入通量增加了约170.00%, 仅由人类工业活动输入通量 *F*85 就占到海水总输入量的 56.96%;另一方面,燃煤、燃油、采矿、冶金等人类 活动的出现,使得大气中的铬含量增加,其中,大部

表 4	1983 年世界范围内自然源和人源进入大气的
	铬的量(×10°g/a) ^{Ⅰ8.9}

来源种类	含量范围	平均值
燃 煤	2.92 ~ 19.63	11.28
燃油	0.445 ~ 2.37	1.41
冶金工业	2.840 ~ 28.4	15.62
垃圾焚化	0.248 ~ 1.43	0.84
磷酸盐肥料	0.89 ~ 1.78	1.33
人源输入量	7.34 ~ 53.61	30.48
风起土壤颗粒	3.6 ~ 50	27
海水飞溅	0.03 ~ 1.4	0.07
火 山	0.81 ~ 29	15
野生森林火灾	0~0.18	0.09
生物源	0.1 ~ 2.22	1.11
自然源输入量	4.5 ~ 83	44

的提高,如果废气在排放前不进行处理,空气中铬的

分都将沉降到海水中,成为海水中铬的另一个重要间 接来源。但由于人类工业活动占海水总输入通量的比 例很高,反而使通量 F_{25} 、 F_{45} 和 F_{75} 占总输入通量的比 例下降了(-27.95 ± 0.25)%、(-11.02 ± 0.70)%和 (-17.99 ± 10.27)%。

海水中铬的输出主要包括沉积、海洋生物体吸 收和海水飞溅入大气圈,铬在海水中停留时间为 11000a^[15]。由于人类活动使海水中的总库存量增加, 铬在海水中的停留时间也将相应延长。

4.3 大气圈

在 PM 中, 大气圈中铬的自然来源较为广泛, 主要 包括风起土壤颗粒、火山爆发等活动,生物源、海水 飞溅、森林野火等也是大气圈中铬的来源之一。其 中,风起土壤颗粒占到大气圈总输入通量的(76.11± 25.37)%,相对而言,海水飞溅所占的比例仅为 0.14%。有了人类工业活动以后,虽然只受自然条件变 化影响的通量 F27 和 F67 量没有变化, 但是其所占总输 人量的比例却都减少了,因为人类活动释放的铬占总输 人通量的 38.23%, 而且还有可能更高, 达 40.91%^[8]、 61.68%^[7]。大气中的铬主要呈气溶胶状和颗粒态,其 输出主要发生在胶体和颗粒沉降到陆地或海洋中,而 沉降到海洋比例大于陆地。由于直径较大胶体或颗粒 在空气中运移的距离受到限制,加上胶体或颗粒之间 可以相互吸附,超过一定质量或尺寸后便沉降下来, 增加了铬在大气中的循环速度。大气中铬的来源复 杂,其主要来源见表 4。 气体中铬的环境意义也非常重要,其浓度直接与

人体肺中铬的沉积量或铬肺相关[23]。随着工业化进程

浓度还可能上升,这一现象引起了众多环境科学、工 程和环境医学等研究工作者的关注。同时,由于直径 大的气溶胶和颗粒态铬移动距离受到限制,因此,铬 对大气的污染主要集中在工业化程度较高的地方,而 不是全球范围内的。如印度新德里空气降尘中铬的含 量约为其附近郊区的 30 倍^[24]。已有的研究也表明, 铬丰度最低的南极,近年来铬的含量也有所升高, 但这些主要还是来自地壳的风化,人源铬贡献值很 小^[25]。

5 结语

综上所述,我们可以看到,人类的工业活动每年 向陆地、海洋和大气圈中输入的铬总量达 1.07 × 10¹²g, 分别占到其各自总输入通量中的 69.65%、56.96%和 38.23%,人类活动向环境中释放的铬正成为其主要 来源。

6 参考文献

- 1 Blasiak J, Kowailik J. A comparison of the in vitro genotoxocity of tri- and hexavalent chromium. Mutation Research, 2000, 469: 135 ~ 145.
- 2 Kotaš J, Stasicka Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. Environmental Pollution, 2000, 107:263 ~ 283.
- 3 陈英旭. 铬的土壤化学. 土壤学进展, 1992, 20(5):8~13.
- 4 Mari P K, Reinikainen S P, Mikko O. Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils. Analytica Chimica Acta, 2001, 439: 9~17.
- 5 Ahern F, Eckert J M, Payne N C. Special of chromium sea water. Anal Chim Acta, 1985, 139 ~ 151.

- Eiichiro N, Hiroyuki T, Tooru K, et al. Dis-solved 6 state of chromium in seawater. Nature, 1981, 290:768 ~ 770.
- 7 Lantzy R J, Mackenzie F T. Atmospheric trace metals: globle cycles and assessment of man's impact. Geochemica et Cosmo-chimica Acta, 1979, 43:511 ~ 525.
- Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature, 1988, 333:134 ~ 139.
- Nriagu J O. A globle assessment of natural sources 9 of atmospheric trace etals. Nature, 1989, 338: 47 ~ 49.
- Mertz W. Chromium occurrence and function in bio-10 logical systems. Phys Rev, 1969, 49:163 ~ 239.
- Anderson R A. Chromium as an essential nutrient for 11 humans. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1997, 26:35 ~ 41.
- 12 Hope B. An assessment of the global impact of anthropogenic Vanadium. Biogeochemistry, 1997, 37:1 ~ 13.
- Domy C A. Biogeochemistry of trace metals. Boca Raton:Lewis Publishing, 1992, 19 ~ 190.

(上接第95页)

厂,从根本上保障工业区污水处理厂的稳定运行。同 时,继续允许工业区根据接纳工业污水的浓度,向企 业协议收取处理费用,提高工业区建设污水处理厂的 积极性。

4.4 对自建污水处理厂的工业区给予优惠政策

严格执行《<中华人民共和国环评法>上海实施办 法》,对不同的工业区采用不同的项目审批政策,以 促进工业区建设完善污水处理设施。对于自建污水处 理厂的工业区,在污水处理能力范围内鼓励项目引 进;对没有污水处理厂的工业区,通过限制污水排向 城镇污水处理厂等措施,限制引进产生工业污水处理 的项目。

5 结语

- 14 鲍恩 HJM. 元素的环境化学. 北京: 科学出版社, 1986.
- 蓝伟光,杨勇,陈霓,等.海水中铬的化学形态分析.厦门 15 水产学院学报,1991,13(1):70~78.
- 16 Ahern F, Eckert J M, Payne N C. Special of chromium sea water. Anal Chim Acta, 1985, 175:139~ 151.
- 王 健.现代自然地理学. http://202.119.104.34/wj/Sub-17 ject07/main0703. htm, 2004, 10, 12.
- 18 Bertine K K, Goldberg E D. Fossil fuel combustion and the major sedimentarycycle. Science, 1971, 173: 233 ~ 235.
- 19 Bolin B. Changes of land biota and theirimportance for carbon cycle. Science, 1977, 196:613 ~ 615.
- 20 Barth T F W. Abundence of the elements, areal averages and geochemical cycles.Geo-chemica et Cosmochimica Acta, 1961, 23:1 ~ 8.
- 王 云,魏复盛. 土壤环境元素化学. 北京: 中国环境科学 21 出版社, 1993, 91~100.
- Zoller W H, Gladney E S, Duce R A. Atmosphere 22 concentrations and sources of trace metals at the south pole. Science, 1974, 183:198 ~ 200.
- 23 石川雄. 铬肺癌. 国外医学医学地理分册, 1993, 14(4): 165 ~ 166.
- 24 Banerjee A D K. Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India.. Environmental Pollution, 2003, 123:95 ~ 105.

5.1 通过对企业预处理后接入城市污水处理广、企业 自行处理、工业区建设污水处理厂三种工业区污水治 理途径的分析,认为工业区建设污水处理厂既有利于 降低污水处理成本,实现稳定达标排放,又有利于减 少对城镇污水处理厂资源的占用,使其多接纳处理生 活污水,是应优先选择和积极采用的工业区污水处理 路线。

5.2 从排放标准、排污收费、运行费用和监督管理等 方面分析了城镇污水处理厂和工业区污水处理厂的差 别,指出了工业区不愿建设污水处理厂的根本原因。 5.3 提出鼓励工业区建设污水处理厂的四条建议:一 是尽快制订并实施科学合理的工业区污水排放标准; 二是统一工业区污水处理厂和城镇污水处理厂的排污。 费征收原则;三是建立对工业区污水处理厂的排水费 返还机制;四是对自建污水处理厂的工业区给予引进 项目的优惠政策。

6 参考文献

章非娟. 工业废水污染防治. 上海: 同济大学出版社, 2001.

25 Préndez M, Carrasco M A. Elemental composition of surface waters in the Antarctic peninsula and interactions with the environment. Environment Geochemistry and Health, 2003, 25:347 ~ 363.

唐东雄 (收到修改稿日期:2005-05-16) 责任编辑

- 2 田 刚,夏恒霞,李建民,等.中小型工业废水集中治理技术 分析. 给水排水, 1999, 25(6): 34~37.
- 3 马世豪,何星海.《城镇污水处理厂污染物排放标准》浅释. 给 水排水,2003,29(9):89~94.
- 4 徐祖信. 河流污染治理技术与实践. 北京: 中国水利水电出 版社,2003:186~190.
- 5 鞠占杰. 浅析污水集中处理后的环境监督管理. 化工环保, 2003, (2): 112 ~ 114.
 - 责任编辑 钟月华 (收到修改稿日期: 2005--05-20)

-128-