

长江口区水中的溶解砷

李全生 马锡年 沈万仁

(中国科学院海洋研究所)

提要 作者于1985年8月、11月和1986年1月对长江口区的溶解砷进行了观测。本文描述该区溶解砷含量及空间分布的变化,并讨论了长江水与海水混合过程中溶解砷的行为。

砷是人们认识较早的毒物之一,因此,在环境质量评价中,往往把它作为一个评价因子来考虑。长江是我国最大的河流,其河口区砷污染现状如何,向为人们所关注,但迄今却未曾见到这方面研究成果的报道。作者于1985年8月至次年1月,对长江口区水中的溶解砷进行了3个航次大面观测。本文将总结该项研究结果,讨论长江及其河口区水中溶解砷含量及其分布的变动情况,并探讨溶解砷的河口行为问题。

一、调查区域与研究方法

(一) 调查区域

调查范围及采样站位如图1所示。在长江

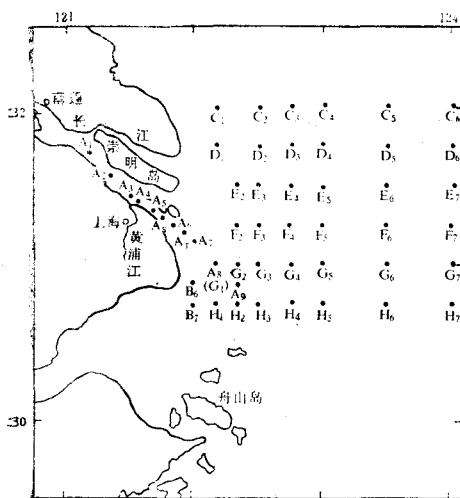


图1 调查区域及采样站位

Fig. 1 Study area and sampling locations

口门内外共设44个测站。此外,在黄浦江的定海桥附近设1测站,采集黄浦江水。

(二) 采样及分析方法

调查共进行3个航次:1985年8月(丰水期)、11月(平水期)和1986年1月(枯水期)各1次。所有测站都采集表层水样,采水是在船头用聚乙烯桶进行的。E断面各站,除采集表层水样外,还用尼斯金采水器(聚氯乙烯制)采集表层以下几个层次的水样。采水后立即用微孔滤膜(国家海洋局二所淡化器厂出品,孔径0.45 μm)抽滤。滤膜在使用之前,预先用5%草酸溶液浸泡处理,然后用蒸馏水洗净。抽滤时,将起初滤出的大约100ml滤液舍弃,接收其后的滤液,装入聚乙烯制的贮样瓶内(瓶子预先经过1:1 HNO_3 酸处理,蒸馏水洗净),1:1 HCl 处理,蒸馏水洗净加入优级纯盐酸;调pH至1—2;带回陆地实验室。用氢氧化铁共沉淀-DDC-Ag盐法^[1]测定砷。另取250ml滤液,用DW-1型盐度计(山东海洋学院、新安江电子管厂出品)测定盐度。

二、结果与讨论

(一) 表层水中溶解砷的浓度及其变动情况

表1所归纳的是3个航次对黄浦江、长江河口段及长江口外水域表层水溶解砷的观测结果。

下面就河水端、海水端和长江口外水域的情况分别作一讨论。

表 1 表层水中溶解砷的观测结果 ($\mu\text{g/L}$)Tab. 1 Observation results of dissolved arsenic in surface water ($\mu\text{g/L}$)

水 期	黄浦江	长 江	外海水	长江口区 ($2\% < S < 34\%$)	
	$S \approx 0\%$	$S \approx 0\%$	$S \approx 33\%$	变动范围	平均值
丰水(8月)	3.7	1.10 ± 0.13	1.53 ± 0.13	0.9—1.7	1.38
平水(11月)	2.0	1.23 ± 0.10	1.58 ± 0.17	1.2—1.8	1.50
枯水(1月)	1.8	1.37 ± 0.12	1.40 ± 0.12	0.8—1.7	1.19
平均	2.50 ± 1.04	1.23 ± 0.14	1.50 ± 0.09		1.36

1. 河水端 由表 1 可以看出, 黄浦江水溶解砷浓度明显高于长江水。3 个水期的平均浓度为 $2.50 \mu\text{g/L}$, 变动幅度亦较大(变动系数达 0.42); 浓度最高的 8 月, $3.7 \mu\text{g/L}$, 比最低的 1 月($1.8 \mu\text{g/L}$)高一倍多。而长江水溶解砷浓度却始终低于外海水, 变动幅度亦较小(变动系数只有 11%); 丰水期(8 月)浓度为 $1.10 \mu\text{g/L}$ (最小); 枯水期的 1 月份浓度最大, 为 $1.37 \mu\text{g/L}$, 平水期的 11 月其浓度居于上述两者之间, 约为 $1.23 \mu\text{g/L}$, 且正好与 3 个水期平均浓度相同。从 3 个水期的平均情况来看, 黄浦江水溶解砷的浓度大约是长江水浓度之两倍。但是从长江河口段内各测站的观测结果看, 黄浦江水进入该河口段前后, 长江水溶解砷浓度并没有明显差别(3 个水期均如此); 这就是说, 看不出黄浦江水的影响。其主要原因是, 黄浦江水流量远小于长江。据有关资料, 黄浦江水入海年迳流量 89.7 亿 m^3 , 而长江多年平均年迳流量却为 9240 亿 m^3 ; 前者约为后者的 0.97%。因此, 尽管如前所述, 黄浦江水溶解砷浓度约为长江水之两倍, 在它和长江水混合后, 也只能使溶解砷浓度比长江水高大约 2% 而已。

鉴于上述, 在考虑调查区域的河水与海水混合过程中的河水这一端时, 河口段的溶解砷浓度基本上可以代表长江水的浓度, 而黄浦江水的影响大致可以忽略不究。

为了提供长江水溶解砷浓度的一个相对水平的概念, 下面就作者已掌握的国内外河流的部分有关数据列表作一比较(见表 2)。

由表 2 可以看出, 河水中溶解砷浓度因各

河流的环境条件不同而有较大幅度的变动, 就国内几条河流相比, 长江水的溶解砷浓度是比较低的; 而与世界河流作一般性比较, 则处于中等水平。因此, 以上所得长江水溶解砷浓度可以作为背景值。

根据大通水文站的流量资料, 1985 年 8 月、11 月和 1986 年 1 月的长江月平均流量分别为 33800 、 19500 和 $9595 \text{ m}^3/\text{s}$ 。由表 2 的有关数据可以算出, 长江水溶解砷向河口区的输入速率分别为: 37.18 , 23.99 和 13.15 g/s ; 而 1985 年长江的年平均流量为 $25806 \text{ m}^3/\text{s}$, 因此溶解砷向河口区的年平均输入速率为 31.74 g/s 。

表 2 国内外若干河流的砷浓度

Tab. 2 Arsenic concentration of our national and international some rivers

河 流	砷浓度 ($\mu\text{g/L}$)	资 料 出 处
长 江	$1.10-1.37$ (1.23)*	本文
黄 河	$1.10-2.20$ (1.58)*	作者于 1984 年 4 月—1985 年 3 月, 11 次实测数据
海 河	3.3—4.5	文献(李全生等, 1982)
蓟 运 河	6.2—7.6	文献(李全生等, 1984)
日本 40 条河	$0.25-7.7$ (1.7)*	文献(山县登, 1977)
美国排入佐治亚湾的 10 条河	$0.15-0.45$ (0.30)*	文献(Waslenchuk, D. G., 1979)
美国科罗拉多等 8 条河	0.6—42.6	文献(Andreae, M. O., 1978)
世界河流均值	2	文献(角皆静男、乘大新一郎, 1983)

* 括号内的数据系平均值

s_0 。由此估算, 1985 年这一年长江排往河口区的溶解砷总量约为 1000t。若按多年平均流量 $29300 \text{ m}^3/\text{s}$ 计算, 长江每年排往河口区的溶解砷即为 1140t。

2. 海水端 表 1 中所列海水端的溶解砷浓度是由盐度大约 33‰ 的水样测得的。由图 2 表层(盐度平面分布图)可以看到采集这些水样的位置。参照管秉贤(1978)¹⁾对该区海流系统的概述, 这些测站正处于台湾暖流流经之处。这股暖流流经调查海域的位置随长江迳流量的变化而移动; 在迳流量大的 8 月份, 它自南向北地流经调查区域的东侧, 所处经度是东经 124° 左右; 迳流量中等的 11 月, 这股暖流则向西平移大约半个经度; 在迳流量小的 1 月份, 它继续西移, 至东经约 123° 处。由表 1 可以看到, 其溶解砷浓度分别为: 8 月, $1.53 \mu\text{g}/\text{L}$; 11 月, $1.58 \mu\text{g}/\text{L}$; 1 月略低, 为 $1.40 \mu\text{g}/\text{L}$ 。总的看来, 变动幅度较小, 变动系数只有 6%。而 3 个水期的平均浓度为 $1.50 \mu\text{g}/\text{L}$ 。这就是说, 代表调查区域海水端的溶解砷浓度(均值和变动范围)处于 Orecelius (1975)^[3]和 Andreae (1978) 所报道的太平洋水中砷浓度之范围($1.4\text{—}1.8 \mu\text{g}/\text{L}$)内。

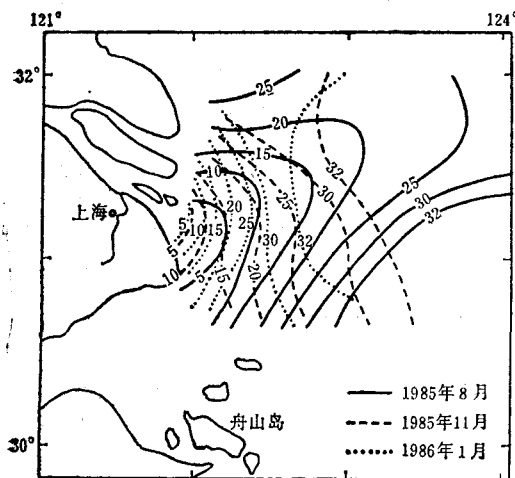


图 2 表层水盐度平面分布

Fig. 2 Horizontal distribution of salinity in surface water

3. 长江口区 这个区域所及范围, 随长江流量大小而变动, 表层盐度的平面分布图(见图 2)可以说明这种变动情况。在迳流量大的 8 月, 这个区域包括西起 A_7 站、东至 $E 124^\circ$ 的所有测站; 而迳流量中等的 11 月, 这个区域则西移大约半个经度, 西端由 A_7 站移到 A_T 站, 东端由 $E 124^\circ$ 移至 $123^\circ 30'$ 处; 在迳流量小的 1 月, 西端则由 A_T 站移至 A_6 站, 东端则进一步西移而抵达 $E 123^\circ$ 处。

由表 1 可以看出: (1) 混合区的溶解砷平均浓度都小于外海水浓度, 这是 3 个水期观测的共同点。(2) 3 个月份相比, 混合区溶解砷平均浓度最高的是 11 月, $1.58 \mu\text{g}/\text{L}$; 最低的是 1 月份, $1.19 \mu\text{g}/\text{L}$; 而 8 月份则介于两者之间, 浓度为 $1.38 \mu\text{g}/\text{L}$ 。但 8 月份这个航次 C—F 等 4 条断面, 缺数据(本来打算用原子吸收法测定, 故取水样较少, 但因故未能如愿, 只好用 DDC-Ag 盐法测定, 因此这些测站的水样不够, 未能测定)。这 4 条断面表层水盐度都在 30‰ 以下, 估计其溶解砷浓度在 $1.2\text{—}1.4 \mu\text{g}/\text{L}$ 之间, 因此整个区域(含此 4 条断面)的实际平均浓度要比表中所列的平均值低点。(3) 8 月和 11 月, 混合区溶解砷平均浓度介于长江水和外海水两者之间, 似乎说明长江水起着冲稀作用。但 1 月份情况却不同, 混合区平均浓度既小于外海水, 又小于长江水。造成这种情况, 似乎有两种可能的原因: 一是长江水与外海水混合过程中, 部分溶解砷从溶液中迁往固相; 二是其他来源的溶解砷浓度低的水团介入。要对这些设想的合理性作判断, 尚须进一步研究该区溶解砷的平面分布状况和溶解砷浓度沿着盐度梯度的变动情况。

(二) 表层溶解砷的平面分布

3 个航次表层溶解砷的平面分布如图 3 所示。三者的共同点是: (1) 东部浓度高, 西部低, 河口附近低; (2) 梯度不大, 变幅较小。这些特点反映了长江水溶解砷浓度较低而台湾暖

1) 管秉贤, 1978。东海海流系统概述。东海大陆架论文集。中国科学院海洋研究所编, 第 126—133 页。

流砷浓度略高这一差别,中间部分则代表东海水、南黄海水与长江水的混合情况。3个航次所得平面分布不同之处是:8月份,由于东海沿岸流(由闽浙沿西南往东北向)与台湾暖流方向一致,使长江水舌向东北方向伸展;因此,除调查区域东南角高盐区,溶解砷浓度较高外,调查区域的其余部分均为长江水与东海水的混合区域,溶解砷浓度都较低。而11月份,溶解砷的高值区在调查区域的东北部,由北向西南方向递降,低值区在长江口附近及调查区域的西南角,这种分布特征,与海流流况有关;11月该区的沿岸流流向适与8月份相反,其流向是从长江口自东北向西南,所以长江水出口门后,则有相当一部分沿着沿岸流的方向向南流动。因此,长江水对该区的影响范围明显缩小,调查区域溶解砷浓度主要受外海水影响,浓度较高。而1986年1月,显著不同于前两者的是,似乎受到低砷的苏北沿岸流的影响。调查区域的西部整个都成为溶解砷的低值区($< 1.2 \mu\text{g/L}$),

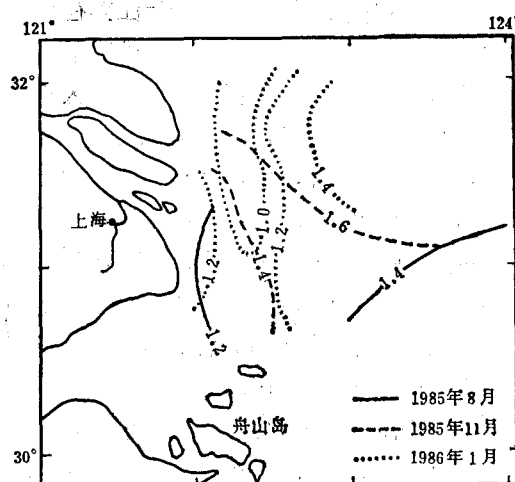


图3 表层水中溶解砷($\mu\text{g/L}$)的平面分布

Fig. 3 Horizontal distribution of dissolved arsenic in surface water

其中不少测站浓度甚至低于 $1.0 \mu\text{g/L}$ 。因而调查区域的平均浓度亦显著降低。但苏北沿岸流是否属低砷水团,尚有待于研究证实。

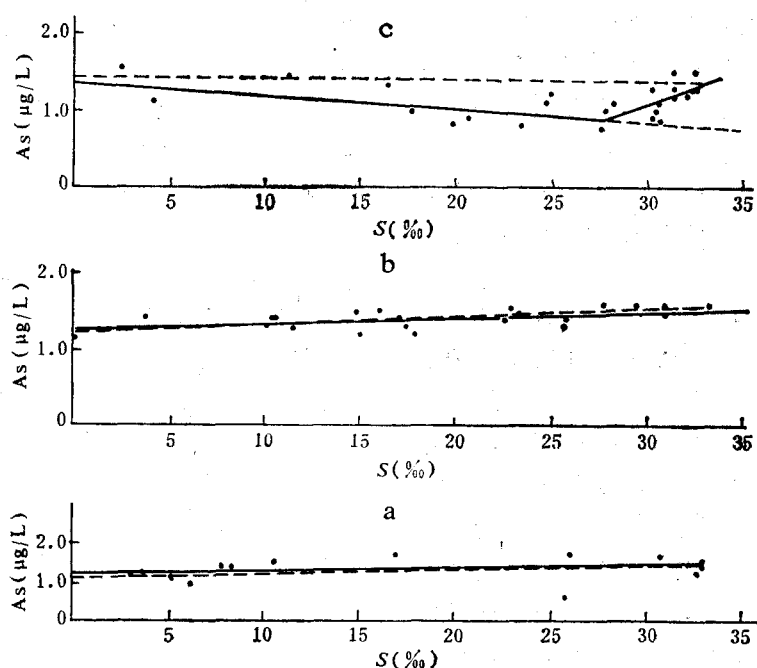


图4 表层水溶解砷浓度与盐度的关系

Fig. 4. Relationship between arsenic concentration and salinity in surface water

(a): 8月 (b): 11月 (c): 1月

(三) 表层溶解砷浓度沿盐度梯度方向的变化

图4(a)、(b)、(c)分别表示1985年8月、11月和1986年1月表层溶解砷浓度沿盐度梯度方向上的变动情况。图中实线表示溶解砷浓度对盐度的回归线,虚线表示连接长江水($S \approx 0\text{‰}$)与外海水($S \approx 33\text{‰}$)两端的理论稀释线。由图4(a)和(b)可以看出,其回归线与理论稀释线基本上重合。其回归方程分别为:

8月: $C_{As} = 1.16 + 0.0123S$ ($n = 18$, $r = 0.620$, 置信度99%时的 r 临界值为0.590。)

11月: $C_{As} = 1.25 + 0.00867S$ ($n = 23$, $r = 0.626$, 置信度99%时的 r 临界值为0.526)。

对照相关系数检验表获悉,两者的溶解砷浓度与盐度之间均有显著的相关性,说明8月和11月,在长江水与外海水混合过程中,溶解砷的行为是保守的。

从图4(c)看,情况则与前两者不同,总的看来,多数数据点落在理论稀释线之下,这似乎说明1986年1月长江水与海水混合过程中,溶解砷发生迁移。但若以盐度 $< 25\text{‰}$ 的数据点和 $> 27\text{‰}$ 的数据点分别对溶解砷浓度与盐度作相关分析,结果则得到以下回归方程:

$C_{As} = 1.32 - 0.0148S$ ($S = 0-25\text{‰}$, $n = 10$, $r = 0.676$, 置信度95%时, r 临界值为0.632)。

$C_{As} = -1.78 + 0.096S$ ($S = 27-33.3\text{‰}$, $n = 20$, $r = 0.779$, 置信度99%时, r 临界值为0.561)。

分别得出相关曲线A和B。这就是说,在盐度 $0-33.3\text{‰}$ 范围内,淡、咸水的混合过程,对于溶解砷来说,似乎是一个二段保守混合过程:线段A表示的是长江水与苏北沿岸流的高盐低砷水的混合过程,溶解砷浓度与盐度呈负相关关系;而线段B则表示以上混合水与台湾暖流的混合过程,溶解砷浓度与盐度之间,呈正相关关系。

综上所述,长江口区溶解砷的河口行为基

本上是保守的。

(四) 溶解砷的垂直分布

图5(a)和(b)分别表示1985年11月和1986年1月调查区域E断面上3个测站 E_2 、 E_3 和 E_4 溶解砷和盐度的垂直分布状况。两者有以下共同特点:(1)水较浅的测站 E_2 ,盐度从表层到底层随深度增大而显著增大,垂直梯度较大;与此相应,溶解砷浓度较低,虽有自表向底增加的趋势,但垂直梯度较小。(2)水较深的测站 E_3 和 E_4 ,则盐度和溶解砷浓度垂直分布都比较均匀,盐度和溶解砷浓度均高于 E_2 站。

以上垂直分布状况说明:长江水对外海水的溶解砷起稀释作用,但两者溶解砷浓度差别较小。

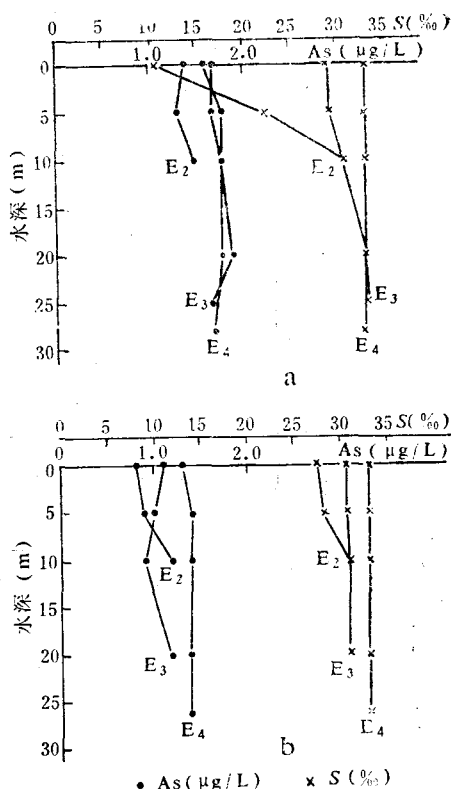


图5 溶解砷和盐度的垂直分布

a. 1985年11月 b. 1986年1月

Fig. 5 Vertical distributions of dissolved arsenic and salinity

三、结 语

1. 排入东海的长江水溶解砷浓度 (3 个水期的平均为 $1.23 \pm 0.14 \mu\text{g/L}$) 低于邻近的外海水 (浓度 $1.50 \pm 0.09 \mu\text{g/L}$)。整个调查区域表层水溶解砷浓度接近乃至略低于太平洋水的砷水平, 说明该区目前尚未受到砷污染。

2. 黄浦江水溶解砷浓度明显高于长江水, 但其迳流量远小于长江。它对长江口区表层水的溶解砷含量及分布影响不如长江明显。

3. 长江口区溶解砷行为基本上是保守的。这就决定该区水中溶解砷浓度及其分布状况的主要过程是长江和黄浦江淡水与东海水的物理

混合过程。而能影响这个混合过程的因素有长江和黄浦江的入海迳流量及江水中溶解砷浓度, 以及调查区域的海流流况 (夏半年型和冬半年型) 等。

主要参考文献

- [1] 郝恩良、鄂学礼、柳丕尧, 1981。海水中微量砷的比色测定——正交试验法对实验条件的选择。海洋湖沼通报 3: 14—22。
- [2] Andreae, M. O. 1978. Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae. Deep-Sea Res 25 (4): 391—402.
- [3] Crecelius, E. A. et al., 1975. Geochemistries of arsenic, antimony, mercury and related elements in sediments of Puget Sound. Environ. Sci Technol. 9: 325—333.

DISSOLVED ARSENIC IN WATER OF THE CHANGJIANG RIVER ESTUARY

Li Quansheng, Ma Xinian and Shen Wanren
(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

Observation of dissolved arsenic in the region of the Changjiang River Estuary were made in Aug. and Nov., 1985 and Jan., 1986. This paper describes changes of the content and spatial distribution of dissolved arsenic in study area, and discusses the behavior of dissolved arsenic during mixing of the Changjiang River water with sea water.