

黄河口及其近岸海域的溶解砷*

马锡年 李全生 沈万仁

(中国科学院海洋研究所)

河口砷(As)的地球化学行为的研究是近几年才开始的。Waslenchuk和Windon在研究美国东南部一些河口砷的行为时,认为砷在河口的行为是保守的。Howard在调查英格兰南部的Beaulieu河口砷的行为时,发现有转移的迹象。黄河口及其近岸海域溶解砷的调查目的是想了解砷在黄河口的行为及其分布特征。

一、调查区域及方法

调查区域南起小清河口北至套尔河口附近,站位见图1。

1984年5月由“科学二号”和8月、11月由“金星二号”调查船执行调查任务。此外,4—5月和8月还用一艘20马力木质机帆船进行河口区的调查;其中4—5月,由口门上溯到西双河(为垦利县机关所在地)。1985年1月,由于整个调查区都结冰封冻,未能进行这个航次的调查工作。

另外,在西双河,每月采一次黄河水样,立即经 $0.45\mu\text{m}$ 孔径的滤膜过滤,滤液加盐酸酸化(每升滤液加优级纯浓盐酸2ml),带回青岛分析。

表层水样是用聚氯乙烯塑料桶采集的,下层水是用Niskin采水器采集的。采上来的水样当即用孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤,每升滤液加2ml浓盐酸酸化。为了避免河口卷流各种成份的不均匀性,测盐度的水样和测砷的水样是从同一份采集的水样分装的。

海水中溶解砷(以下简称砷)的分析是用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀,沉淀溶于1:1硫酸中,用无

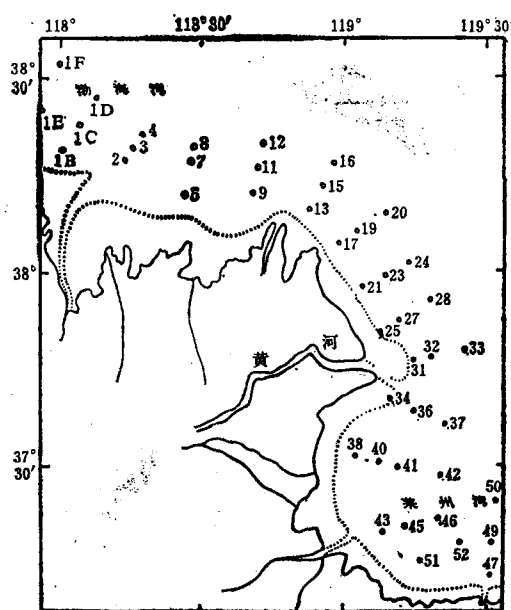


图1 调查站位

Fig.1 Sampling locations

砷锌粒将砷还原成砷化氢,以DDC-Ag的氯仿溶液吸收,用分光光度计530nm波长测定^[1]

二、结果

1984年4—5月表层砷和盐度的大面分布见图2。

5月,由于套尔河干涸,套尔河口砷的含量最高,大于 $2\mu\text{g/L}$,盐度也最高,大于33。砷含量最低的区域是莱州湾,其值为 $0.4\text{—}0.8\mu\text{g/L}$,有些区域甚至低于 $0.4\mu\text{g/L}$,盐度也较

* 本项工作受到胜利油田卫生处及该处卫生防疫站的支持,特此致谢。

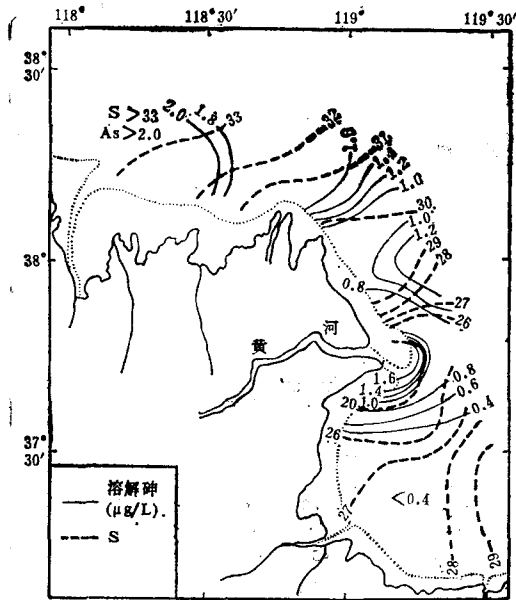


图2 表层溶解砷和盐度的平面分布 (1984年5月)

Fig.2 Horizontal distribution of dissolved arsenic and salinity in surface water (May 1984)

低,在20—29之间,根据该区盐度分布的情况,将21站以后的各站受黄河水影响较大的区域单独分析砷和盐度的关系,结果示于图3。图3淡水端是4—5月由机帆船采集的黄河水样,砷的平均含量为 $1.83\mu\text{g/L}$;而将5月“金

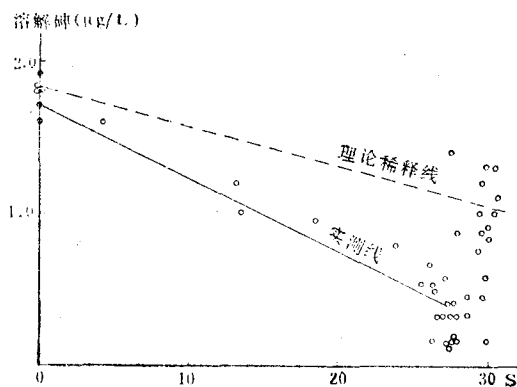


图3 溶解砷与盐度的关系 (1984年5月)

Fig.3 Relationship between dissolved arsenic and salinity (May 1984)

星二号”调查的30以上盐度的莱州湾海水称作海水端,平均含砷量为 $1.03\mu\text{g/L}$,它们的连线作为理论稀释线。

从图3可以看出,莱州湾海水中的砷都在理论稀释线以下,在27—28盐度以后,砷含量有升高的趋向。盐度低于27时,砷和盐度有很好的线性关系, $r = -0.968$, $n = 22$ 。

8月份盐度和砷的大面分布如图4。从图4可以看出,除了黄河水影响调查区海水中砷的分布外,套尔河口砷的含量较低,小清河口东南部有一个高砷区。砷含量大于 $2.0\mu\text{g/L}$ 。

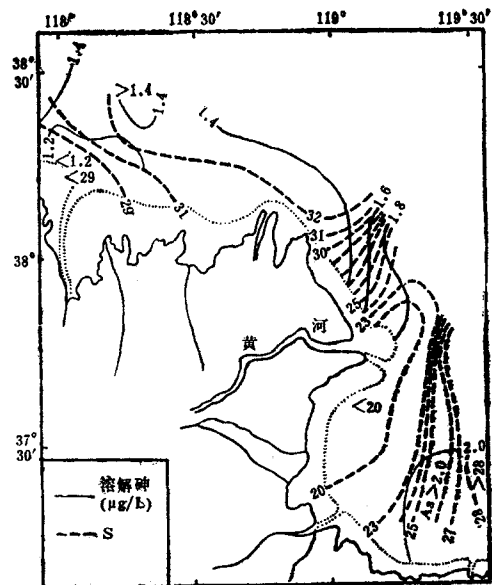


图4 表层溶解砷和盐度的平面分布 (1984年8月)

Fig.4 Horizontal distribution of dissolved arsenic and salinity in surface water (August 1984)

21站以后各站盐度和砷的关系示于图5。黄河水平均砷含量为 $1.87\mu\text{g/L}$,莱州湾盐度大于30时,海水中平均含砷量为 $1.45\mu\text{g/L}$,连接这两个点即为理论稀释线。图中各点多数在理论稀释线以上。小清河口一块含砷量高的区域的各点以“.”号表示。它们有可能是小清河水影响的结果,撇开这些“.”号的数据不计,其它点也多数在理论稀释线以上。

11月砷和盐度的大面分布示于图6。本月

份砷的含量比较均匀。但套尔河口盐度较高, 大于31。砷含量也稍高, 大于 $1.4\mu\text{g/L}$ 。莱州湾南部则低于 $1.2\mu\text{g/L}$ 。永丰河口有一小块舌状区域, 盐度大于23时, 砷含量为 $1.4\mu\text{g/L}$ 。海水中砷含量和盐度没有明显的相关性。

每个月在西双河观测的黄河水中砷含量示于图7¹⁾。从图7中可以看出: 黄河水中砷含

量较高的月份是7—12月; 1—4月含量较低。根据黄河的月平均流量, 可以估计出, 1984年黄河排放到渤海中的溶解砷约82.5吨。

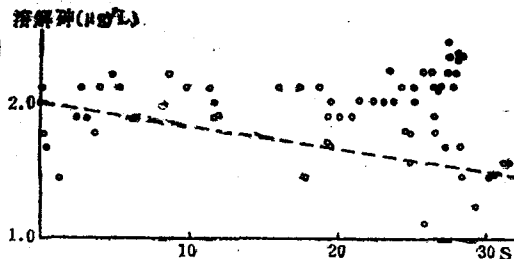


图5 溶解砷与盐度的关系 (1984年8月)

Fig.5 Relationship between dissolved arsenic and salinity (August 1984)

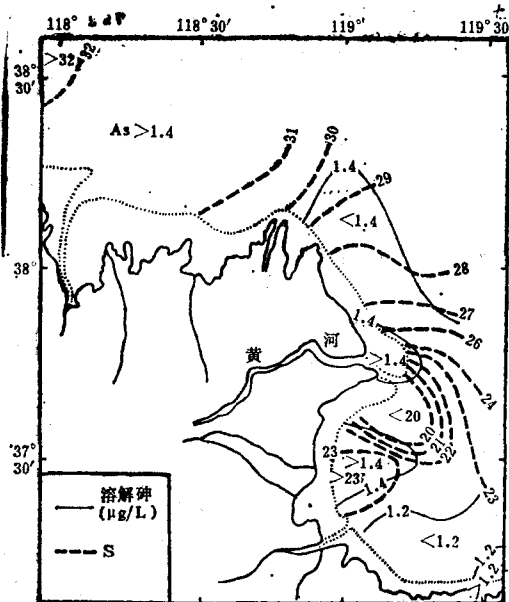


图6 表层溶解砷和盐度的大面分布 (1984年11月)

Fig.6 Horizontal distribution of dissolved arsenic and salinity in surface water (November 1984)

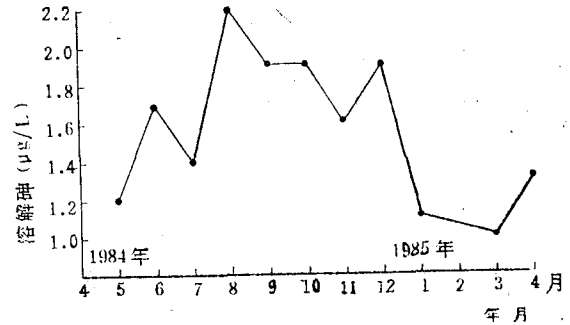


图7 黄河水中溶解砷的月变化

Fig.7 Monthly variation of dissolved arsenic in Yellow River water (1984)

三、讨论

从图3看, 黄河口5月份砷含量随盐度不同而变化。在盐度 <27 时, 砷含量的降低与盐度的增加成线性关系。在盐度 >27 时, 砷含量随盐度的增加而增加。研究元素在河口的行为时, 发现铝也有类似的现象。所不同的是, 铝在氯度约 2×10^{-3} 前就剧烈地降低了, 而砷要到盐度约27时才降到最低点。细川认为, 铝的转移是悬浮物的吸附^[3], 而Aston则解释说是因为二段混合过程所致。

为判断一个溶解成份在河口咸淡水混合过程中有否转移, Boyle曾提出过一种分析方法, 以下式表示:

$$\frac{dQ_c}{dS} = -Q_w (S - S_r) \frac{d^2 C}{dS^2}$$

其中, Q_c 是河水输送的某一溶解成份的流量; Q_w 是河水的流量; S_r 是河水的盐度; S 是某一给定的等盐面上的盐度; C 是该等盐面上该

1) 图7中, 1984年5月的砷含量为 $1.7\mu\text{g/L}$, 它是根据图3, 在盐度低于27时, 砷含量和盐度呈直线关系而外延推算出来; 1985年1月的砷含量为 $1.1\mu\text{g/L}$, 它是根据1984年12月和1985年2月的数据平均而来的。

成份的浓度。对保守行为的成份来说,在河口混合过程中该成份既无减少也无增加。因此,

$$\frac{dQ_c}{dS} = 0 = \frac{d^2C}{dS^2}$$

这一方法对河水端和海水端的代表性没有具体要求,只要被研究的溶解成份对盐度作图是一条直线,该成份在混合过程中的行为就是保守的。但是,将这个方法用到黄河口4—5月份砷的河口行为分析时,产生了一个问题:为什么在盐度27附近出现砷的最低值?如果砷在此时的行为是保守的,则应有一个盐度为27的含砷极低的水系在黄河口区,由于二段混合出现图3的现象。但是黄河口区并没有这种水系。那么,是不是盐度27的区域生长着大量浮游植物,将这里的砷吸收殆尽,造成了一个低砷的水体,以致于出现了上述二级混合的现象呢?事实上该区磷酸盐的浓度也没有被消耗殆尽,浮游植物当然不会舍去有益的磷酸盐不吸收而去吸收有毒的砷酸盐。经计算砷含量和浮游植物量之间也没有明显的相关关系。那么,是不是黄河的悬浮物吸附了砷呢?如果悬浮物吸附砷的现象存在的话,其它季度也应出现4—5月份出现的在盐度27附近砷含量极低的现象。但是8月和11月的调查都没有发现这样典型的情况。

砷在充氧海水中的主要存在形式是砷酸盐。一般认为,它在河口转移是随着河口形成锰、铁的水合氧化物的共沉淀而发生的。可惜我们没有测定黄河水中锰和铝的含量,但测定了铁的含量。根据10个月测定的平均值,其含量为11.7 $\mu\text{g/L}$ 。著者曾研究过渤海湾沉积物中可被草酸—草酸盐提取的铁、铝、锰和砷的关系^[2],1000 μg 可提取铁(当为水合氧化铁)与0.335 μg 砷结合。也就是说河口形成1000 μg 铁的水合氧化铁时,可共沉淀0.335 μg 砷。在渤海湾沉积物中平均与可提取铁结合的砷占25.7%;与可提取锰结合的砷占36.3%;与可提取铝结合的砷占26.4%,而有机物则可使14.3%的砷解吸。如果不计有机物对水合氧化物共沉淀砷的负作用,假设黄河口发生共沉淀

的铁、铝、锰的比例和渤海湾沉积物中的平均比例相同,1升黄河水中的铁(11.7 $\mu\text{g/L}$)全部转化为水合氧化铁,只能共沉淀0.004 $\mu\text{g/L}$ 的砷,1升黄河水中的锰、铁、铝全部转化成水合氧化物,也只能共沉淀0.14 $\mu\text{g/L}$ 砷的,仅占黄河水年平均浓度1.55 $\mu\text{g/L}$ 砷的0.9%。也就是说,黄河口生成水合氧化物转移的砷最多也不会超过黄河水中总溶解砷的0.9%。上述估计说明,黄河口的砷由于铁、锰、铝等元素形成水合氧化物被共沉淀而发生转移不明显。

Knox等曾观测到英格兰西南部的Tamar河口有部分砷是从沉积物间隙水输入的。8月,黄河口及其邻近海岸带盐度为22—28的样品含砷量多,比理论稀释线高。8月份本海区水温较高,以水深最深的几个站的底层(均为14米)水温为例:12站,25.27 $^{\circ}\text{C}$;20站,24.04 $^{\circ}\text{C}$;24站,23.40 $^{\circ}\text{C}$;就可以看出温度是较高的。而水浅处底层温度比上述温度还要高。在还原性的底质中,高温下微生物的作用加强,能使Mn(IV)还原成Mn(II),Fe(III)还原成Fe(II),使部分锰和铁的水合氧化物因还原而溶解了。它们所共沉淀的砷也因而释放到水里。微生物的活动也可能使生物尸体中的砷化物矿化成砷酸盐进入海水。总之,这个月砷含量高于理论稀释线的值的主要原因可能是微生物的作用引起的。由于水浅,在台风的影响下,底层的砷被带到表层来。

在上述图7中,之所以会出现砷含量较高的是7—12月,较低的是1—4月,其原因可能和流量有关。夏秋季黄河流流量大,砷含量高。冬春季流量低时,砷含量也低。在郑州以东黄河河床高出地面,地面水不能排入黄河。因此,丰水期河水中砷含量较高的原因不是山东境内地面水的影响,而是郑州以西黄河流域地面水的影响。因为丰水期黄河流域集水面比枯水期广,因而丰水期所汇集黄河流域地质构造的风化产物较多。李全生等发现,黄河水中的硅酸盐也是在丰水期比枯水期浓度高¹⁾。

1) 李全生、沈万仁、马锡年,黄河口滨外区溶解硅的研究。海洋科学,待刊稿。

总之，黄河口砷的分布是：5月黄河冲淡水砷含量比黄河水及渤海海水都低，它是否是迁移行为，尚须进一步研究；8月，黄河冲淡水砷含量高于理论稀释线，可能是沉积物中与水合氧化锰、铁结合的部分砷由于锰和铁还原而溶解到水中，经台风扰动而输送到表层；11月，黄河冲淡水中砷的含量比较均匀；1984年，黄河向渤海排放的溶解砷估计是82.5吨。

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: 4—21。
- [2] 马锡年、李全生、沈万仁、张秀莲、何丽娟, 1984. 渤海湾表层沉积物中的砷与铁、铝、锰等元素的关系。海洋与湖沼15: 448—458。
- [3] 细川巖、大岛文男、近藤伦彦, 1970. 筑后川感潮水域における溶存成份の浓度变化。日本海洋学会誌2: 1—5。

DISSOLVED ARSENIC IN THE YELLOW RIVER ESTUARY AND THE ADJACENT COASTAL ZONE

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

Abstract

Dissolved arsenic in the Yellow River Estuary and the adjacent coastal Zone was determined in May, August and November, 1984. The following results were obtained:

1. The content of dissolved arsenic in the region of the Yellow River Estuary was lower than that of both Yellow River and the Bohai Sea waters in May. Further study would be necessary in order to understand the cause for this.
2. In August the content of dissolved arsenic in the region was higher than that responding to theoretical dilution line. It might be due to 1) the release of arsenic in association with hydrated oxides of iron and manganese from sediments to water and 2) typhoon which makes it distribute to the whole water column.
3. Distribution of dissolved arsenic in the region surveyed was considerably uniform in November, 1984.
4. The flow of dissolved arsenic from the Yellow River to the Bohai Sea was about 82.5 tons in the year 1984.