

东海、黄海、长江口及胶州湾 水体中氟含量*

孙秉一 史致丽 王永辰 汪 威
(山东海洋学院)

世界大洋海水中氟的平均含量为 1.3 mg/kg , 平均氯度比值为 6.7×10^{-5} 。关于海水中氟的研究工作, Culkin^[5] 及 Wilson^[14] 曾先后进行过总结。1961年 Greenhalgh 和 Riley^[6] 将氟试剂(茜素络合剂)使用于测定海水中的氟含量, 为研究海水中的氟提供了方便的测定方法, 促进了研究工作的开展; 他们还发现^[7,12]地中海几个高盐水的 F/Cl 比值较低 (6.4×10^{-5}), 认为可能是与钙产生沉淀的结果, 而在另外一些海区(北、中及南大西洋个别区及南海等), 其深度大于 1000—2000m 的海水中, F/Cl 比值都有明显增高的趋势, 最高值可达 9×10^{-5} , 这可能是由于火山活动或含氟矿物的溶解所致。此后又进行多次调查, 特别是 1973年 Bowers 等^[4]在格陵兰东南对曾发现高 F/Cl 比值的站又进行了调查, 并未发现深层水有异常值, 但认为过去调查的高值是存在的, 并讨论了可能发生的原因, 这仍是一个悬而未决的问题。近年来, Sen Gupta 等^[13]及 Noronha 等^[11]对印度洋临近区又进行了较详细的调查。

由于海水中氟含量较低, 介于主要成分与微量成分的分界处, 因此对海水中氟是否是保守成分尚有不同看法, 如 Culkin^[6] 认为除表层及次表层水的 F/Cl 比值恒定外, 某些区域深层水的比值变化较大, 而认为氟不是保守成分; 而 Sen Gupta 则认为海水中氟受一些因素控制, 应为半保守成分 (Semi-conservation constituent), 因此, 要真正了解海洋中氟的分布和变化尚需要进行较深入的研究。

河水中氟含量变化较大, 世界河流水中平均氟含量在 $0.1—0.2 \text{ mg/l}$ 之间; Georgia 区河水中氟含量为 $0.05—0.08 \text{ mg/l}$ ^[15]; 流入波罗地海的瑞典河流氟含量为 $0.605—0.090 \text{ mg/l}$, 平均值为 0.166 mg/l ^[10] 而流入东京湾西部的河流中氟含量为 $0.15—1.07 \text{ mg/l}$, 因河水的 F/Cl 比值较海水高得多, 所以受河水影响的河口低盐水, 其 F/Cl 比值也有增高的趋势。当河水与海水在河口区混合时, 混合水中氟是否有转移, 是否具有保守性, 对不同河口亦有不同结论, 如 Kullenberg 等^[10]认为是不保守的; 而 Wilson^[15], Hosokawa 等^[8]及 Kitano^[9] 所得结果证明是保守的。

关于东海、黄海、长江口及胶州湾水体中氟含量尚无报道, 本文报告了上述三个区域水体中氟的含量。

* 参加分析工作的有童万平、李鹏、崔毅同志, 此外郝恩良、祝陈坚、张爱滨同志参加部分工作, 特此致谢。
收稿日期: 1983年3月28日。

采样及分析

在东海、黄海共进行了三次调查,时间分别为1981年6月、12月和1982年4月;调查区域见图1。采样深度按海洋调查规范¹⁾进行,对东海东南部深水站(1000m左右),近底层增加采水层次。

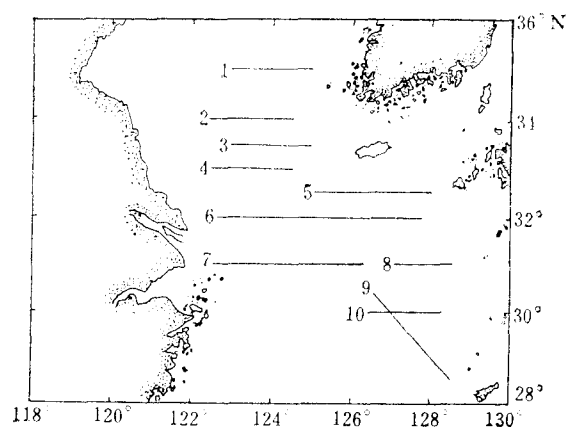


图1 东海、黄海调查区域

第一次2, 4—10断面;第二次1, 3, 5—9断面;第三次8, 9断面。

长江口区调查时间为1982年1月,从长江口外至吴淞口,共设12站,其中7个站采集表层水,5个站采3—4层的水样,其站位见图2。

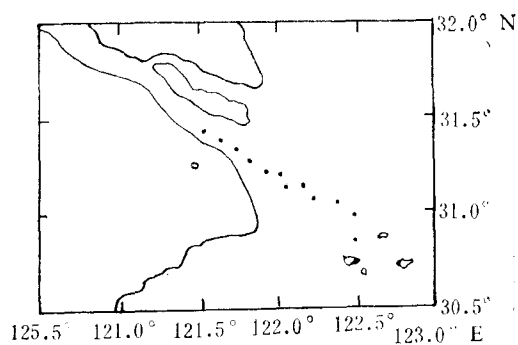


图2 长江口调查站位

● 为调查站位

青岛市沧口区某化肥厂,往胶州湾排放含氟废水,我们于1982年5月在该厂停产无废水排放时及6月生产时先后进行过两次调查,第一次采集24个站的表层水,第二次采集30个站的表层水,其站位分布见图3。

1) 国家海洋局,海洋调查规范,1975。

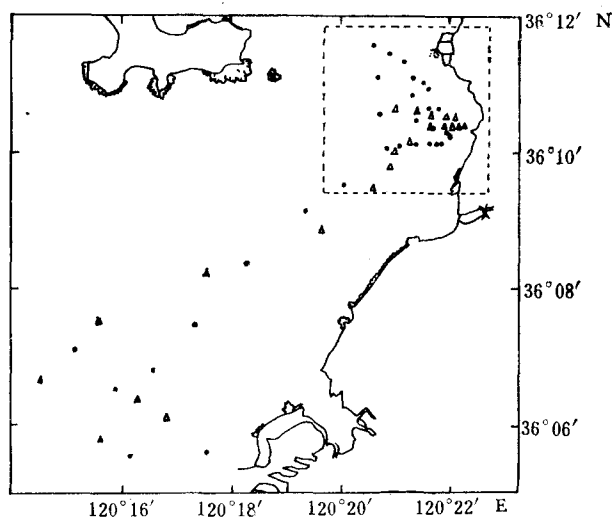


图3 胶州湾调查站位

△ 第一次; ● 第二次

水样经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤,按 Greenhalgh 和 Riley^[6] 方法进行测定。

海水样品氯度值的测定使用两种方法: 一是用电导盐度计测定盐度, 而后按 $S = 1.80655Cl$ 公式换算成氯度值;另一是直接测定氯度值。

所有水样中氟含量, 通过海水密度换算成为 mg/kg 单位。

结果及讨论

现将东海、黄海、长江口区及胶州湾水体中氟含量的调查结果分述如下:

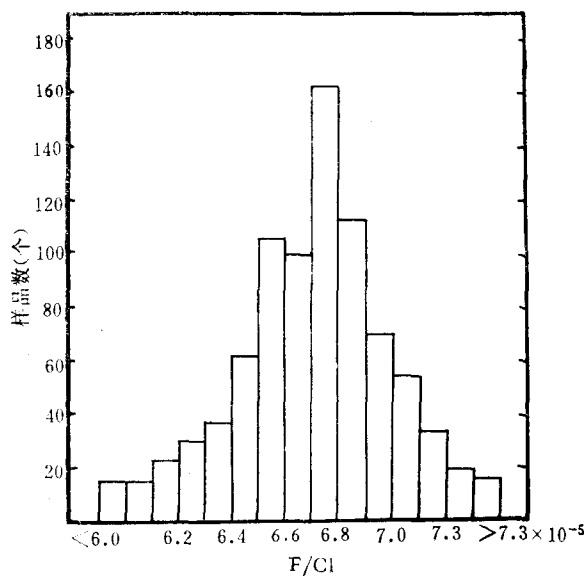


图4 东海、黄海 F/Cl 比频数直方图

1. 东海、黄海海水中的氟

三次调查,共采集海水样品 863 个,第一次为 319 个,第二次为 426 个,第三次为 118 个。所有样品氟含量的平均值为 1.23 mg/kg , 其 F/Cl 比值主要分布在 $6.4-7.1 \times 10^{-5}$ 之间(见图 4), 总平均值 6.7×10^{-5} , 此值与 Greenhalgh, Riley 及 Bowers 等所测正常大洋水的 F/Cl 比值相同。在三次调查中,有一次在船上测定,其结果偏离平均值较大的样品数较多,可能是由于偶然误差所致。总的看来,东海、黄海海水的 F/Cl 比值与大洋水一致。

Greenhalgh 等在格陵兰外东南部深水发现高 F/Cl 比,认为是由于火山及含氟矿物(冰晶石)溶解的原因。而本调查区东海东南部也处于台湾琉球地震带,也有火山分布^[1],但其深层水未发现异常 F/Cl 比值。图 5 为该区一个深水站的 F/Cl 比值的垂直分布,上下水层 F/Cl 比基本一致。

2. 长江口区水体中的氟

关于河口区海水与河水混合过程中,氟的保守性问题曾有不同看法^[9-11,16],但氟在长江口区具有较好的保守性。长江口 12 个站(图 2) 23 个样品的氟含量与氯度之间都有很好的线性关系(图 6),其关系式为:

$$F(\text{mg/kg}) = 0.0984 + 0.0560Cl \quad (n = 23 \quad r = 1.00)$$

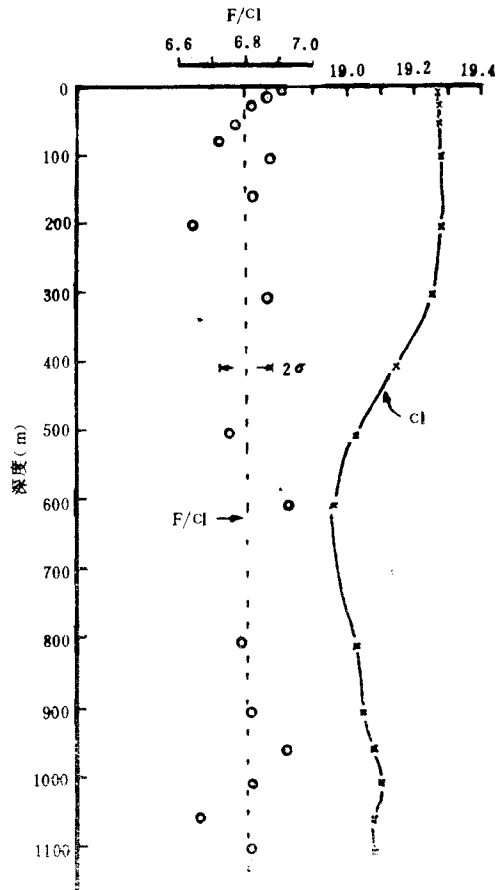


图 5 东海东南部某站 F/Cl 垂直分布

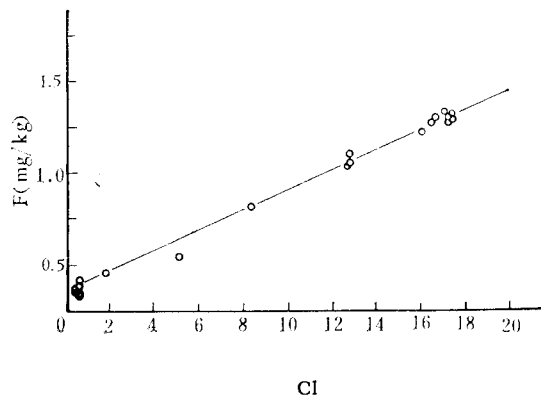


图 6 长江口区氟氯关系

此结果与 Windon, Hosokawa 等及 Kitano 等所得到的结果一致; 与我国九龙江口¹⁾所观测的结果也完全相同。

为进一步证实长江水与海水混合后氟的保守性, 于 1982 年 5 月取长江(吴淞口)水一份, 不过滤与胶州湾两个海水样品(氟含量不同)按不同比例混合后, 放置 4—13 天, 然后分别测定其氟含量和氯度。结果表明两者间有很好的线性关系, 纯属单一混合过程而无氟的转移(见图 7a, b), 两个直线方程式分别为:

$$\begin{aligned} F(\text{mg/kg}) &= 0.145 + 0.0535\text{Cl} \quad (n = 22, r = 0.996) \\ &= 0.145 + 0.030S \\ F(\text{mg/kg}) &= 0.152 + 0.0605\text{Cl} \quad (n = 20, r = 1.00) \\ &= 0.152 + 0.033S \end{aligned}$$

以上两式与兰士侯等¹⁾在九龙江和厦门港区现场调查与实验室模拟实验的结果基本相同:

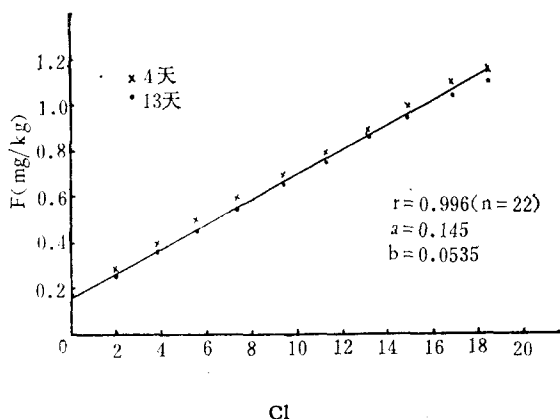


图 7a 长江水与海水混合放置后氟氯关系

× 4天 $r = 0.996$ ($n = 22$)
● 13天 $a = 0.145$ $b = 0.0535$

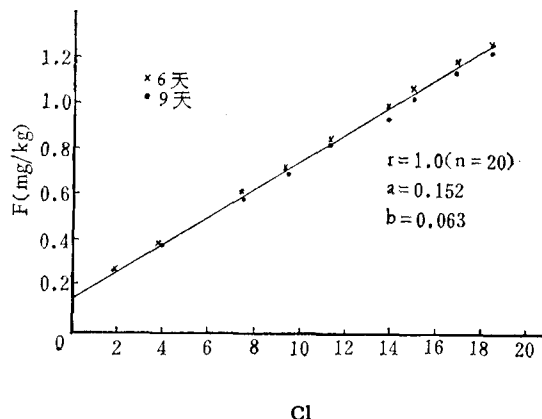


图 7b 长江水与海水混合放置后氟氯关系

× 6天 $r = 1.0$ ($n = 20$)
● 9天 $a = 0.152$ $b = 0.0605$

模拟实验 $F(\text{mg/l}) = 0.145 + 0.0326S$ ($n = 11, r = 0.998$)

现场调查 $F(\text{mg/l}) = 0.163 + 0.031S$ ($n = 19, r = 0.94$)。

将两组实验所使用的单位校正后, 其差异仅为百分之几, 与实验误差大致相同, 这表明长江口与九龙江口水体中氟有着相同的特性和近似关系。但活性硅酸盐在两个河口区的特性完全不同, 在长江口 Si-S 关系为直线^{2,3)}, 转移量难以察觉, 而在九龙江口区则表现为非保守的特性^[2,3], 由此可以得出, 氟在河口区应具有较好的保守性。

Kullenberg 等^[10]认为河水与海水混合后, 氟会受多种因素的影响, 如蒸发、沉淀和随颗粒物的沉降等, 可能发生迁移。假定在河口区经常会发生金属水合氧化物的絮凝和沉淀, 而这些化合物又具有较强的吸附能力, 为此进行了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对氟的吸附初步实验。由于海水中 F 主要以 F^- 与 MgF^+ 形式存在, 故不同吸附剂可能都会对其产生影响。实验是

1) 兰士侯等, 1982。九龙江口厦门港海区 F, Al, S% 的分布特征及其相关性。中国海洋湖沼学会化学学会学术报告会论文摘要汇编。

2) 此结果与作者在长江口调查结论相同, 将另文发表。

3) 王正方、姚龙奎, 1981。调查海区硅、硝酸盐的初步分析。海洋实践 2: 61—63。

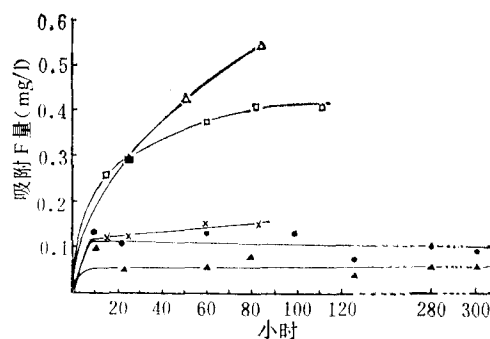


图 8 铁对氟的吸附随时间变化

△—△ pH = 6.03, 500mgFe/l; ×—× pH = 6.03, 200mgFe/l;
 □—□ pH = 6.03, 300mgFe/l; ●—● pH = 8.11, 300mgFe/l;
 ▲—▲ pH = 8.11, 200mgFe/l。

向海水中加入不同量的 Fe^{3+} 后,再用 NaOH 溶液调节 pH 近于 8 及 6。结果表明,当 Fe 含量小于 100mg/l 时,对海水中氟含量无明显影响,当 Fe 含量大于 200mg/l 时,才有明显的转移,同时表明,调节 pH 为 6 的海水样品较 pH 为 8 的转移量更大 (见图 8)。另外发现,当含 Fe 500 mg/l ($\text{pH} = 6$) 的海水与 F 达到平衡后,将溶液 pH 再调回到 8,则 F 又会被释放到溶液中,其情况如下:

平衡时 (500mg/l, $\text{pH} = 6$) 海水中 F 含量 0.740mg/l;

调 $\text{pH} = 8$, 一天后 海水中 F 含量 0.774mg/l;

调 $\text{pH} = 8$, 二天后 海水中 F 含量 0.871mg/l。

由以上实验证明,河水中 Fe 含量通常在 1—2mg/l 左右,而不会高达 100mg/l。因此,在河口区即使有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮凝和沉淀,对 F 含量似乎不会产生明显的迁移作用。

表 1 胶州湾第二次调查结果

站 号	F^- (mg/kg)	$\text{Cl}\%$	$\text{F}^-/\text{Cl} \times 10^{-5}$	站 号	F^- (mg/kg)	$\text{Cl}\%$	$\text{F}^-/\text{Cl} \times 10^{-5}$
1	1.17	17.898	6.80	16	1.32	17.950	7.64
2	1.17	17.870	6.81	17	1.32	17.948	7.64
3	1.17	17.862	6.81	18	1.46	17.970	8.44
4	1.17	17.883	6.80	19	1.47	17.997	8.50
5	1.17	17.893	6.80	20	1.21	18.017	7.00
6	1.18	17.919	6.85	21	1.22	18.123	7.00
7	1.17	17.926	6.79	22	1.22	18.062	7.02
8	1.19	17.942	6.90	23	1.57	18.002	9.07
9	1.19	17.940	6.90	24	1.63	18.179	9.36
10	1.20	17.972	6.95	25	1.57	18.008	9.07
11	1.21	17.970	7.00	26	1.52	18.049	8.76
12	1.21	17.970	7.00	27	1.36	18.105	7.81
13	1.24	17.952	7.19	28	1.23	18.072	7.08
14	1.24	17.920	7.20	29	1.24	18.140	7.11
15	1.24	17.930	7.20	30	1.21	17.989	7.00

3. 胶州湾海水中的氟

1982年5月,第一次调查时,无含氟污水排放,其氟含量在1.15—1.19 mg/kg之间,氯度值在17.95—18.25之间,而F/Cl比值则在 $6.6-6.8 \times 10^{-5}$ 之间,其平均值为 6.74×10^{-5} ($\sigma = 0.04$)。这表明胶州湾海水与东海海水一致,没有异常值发生。

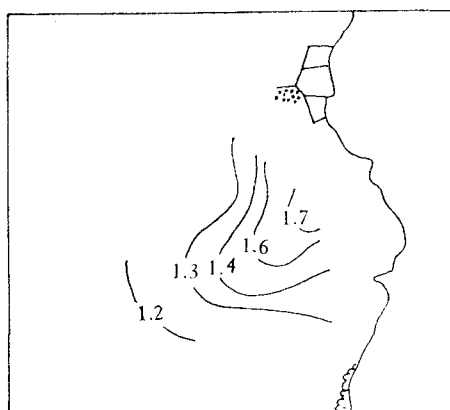


图9 胶州湾调查区域氟含量分布 (mg/l)

1982年6月第二次调查时,某化肥厂有含氟污水排放,其结果见表1,由于采样是在落潮时进行,致使胶州湾东部水域的F/Cl比值均有增高的趋势。化肥厂附近海区氟含量的分布情况见图9(其所处区域见图3中虚线),出现一高氟水舌向西南方延伸,调查区氟的最高含量为1.63 mg/l, F/Cl比值为 9.36×10^{-5} 。这种情况无异是受含氟污水影响的结果。图10为氟含量与氯度关系,可大致划为三条直线。直线1氟含量在1.17—1.23 mg/kg之间,代表受含氟污水影响较小的区域,而直线2则是化肥厂外附近的高氟水与胶州湾低氟水混合直线,直线3为几个岸边水的混合直线,这些直线无异与此处海水的运动情况有关。这些线性关系表明,整个区域基本上为单纯的混合和稀释过程,察觉不到有氟的沉淀和迁移。为进一步证实此结论,取化肥厂污水与正常海水按不同比例混合,混合

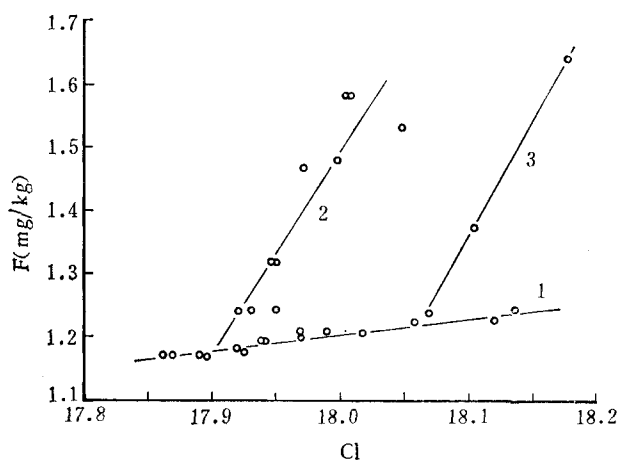


图10 胶州湾氟含量与氯度关系

时水样都不经过过滤,放置 4—5 日后,分析混合水中氟含量,则氟含量与氯度之间具有很好的线性关系(图 11)。

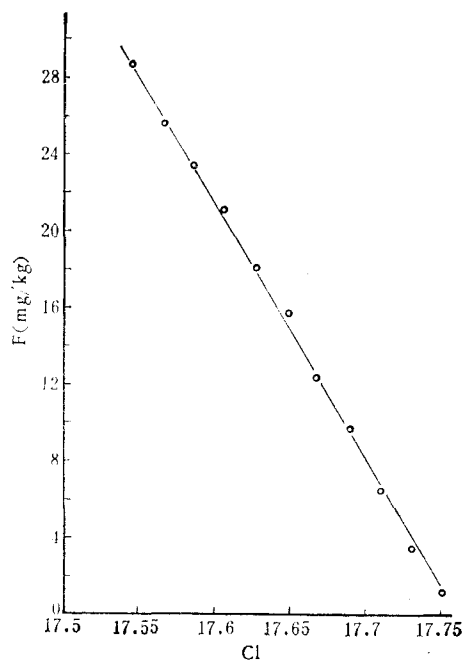


图 11 含氟污水、海水混合后氟氯关系

小 结

1. 东海、黄海海水的 F/Cl 比值与大洋水一致,其值为 6.7×10^{-5} ,无异常现象。
2. 长江口区海水与河水在混合过程中无氟的沉淀和转移,具有较好的保守性。
3. 胶州湾海水中氟含量,当无含氟污水排放时,与大洋一致,当有含氟废水排放时,局部区域 F/Cl 比则有明显增高的趋势。含氟废水与海水的混合是单纯的稀释过程,无氟的迁移。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院海洋研究所海洋地质研究室, 1982. 黄东海地质. 科学出版社, 1—22页。
- [2] 李法西、吴瑜端、王隆发、陈泽夏, 1964. 河口硅酸盐物理化学过程研究1. 活性硅含量分布变化及其影响因素的初步探讨. 海洋与湖沼 6(4): 311—321。
- [3] ————, 1979. An analysis of the mechanism of removal of reactive silicate in the estuarial region. 海洋文选 1: 47—62。
- [4] Bewers, J. M., G. R. Miller, D. R. Kester and J. B. Warner, 1973. Rapid changes in the fluoride to chlorinity ratio south of Greenland. *Nature Phys. Sci.* 242: 142—143.
- [5] Culkin, F., 1965. The major constituents of sea water. In "Chemical Oceanography" (J. P. Riley and G. Skirrow eds.) Vol. 1. Academic Press, pp. 121—162.
- [6] Greenhalgh, R. and J. P. Riley, 1961. The determination of fluoride in nature waters with particular reference to sea water. *Anal. Chem. Acta* 25: 179—188.

- [7] ——— and ———, 1963. Occurrence of abnormally high fluoride concentration in the North Atlantic. *Nature* 197: 371—372.
- [8] Hosokawa, I., F. Ohshima and N. Kondo, 1970. On the concentration of dissolved chemical elements in the estuary water of Chikugogawa River. *Jour. Oceanogr. Soc. Japan* 26: 1—5.
- [9] Kitano, Y. and Y. Furukawa, 1972. Distribution of fluoride in waters of Tokyo Bay. *ibid.* 28: 121—125.
- [10] Kullenberg, B. and R. Sen Gupta, 1973. Fluoride in the Baltic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37: 1327—1337.
- [11] Noronha, R. J., C. Morass and R. Sen Gupta, 1981. Calcium magnesium and fluoride concentrations in the Andaman Sea. *Indian Jour. Mar. Sci.* 10: 234—237.
- [12] Riley, J. P., 1965. The occurrence of anomalously high fluoride concentration in the North Atlantic. *Deepsea Res.* 12: 219—220.
- [13] Sen Gupta, R., S. Naik and S. Y. S. Singbal, 1978. A study of fluoride, calcium and magnesium in the North Indian Ocean. *Mar. Chem.* 6: 125—141.
- [14] Wilson, T. R. S., 1975. Salinity and major elements of sea water, In "Chemical Oceanography" 2nd Ed. (J. P. Riley and G. Skirrow eds.) Vol. 1, Academic Press, pp. 365—408.
- [15] Windon, H. L., 1971. Fluoride concentration in coastal and estuarine water of Georgia. *Limnol. Oceanol.* 16: 806—810.

FLUORIDE CONCENTRATION IN WATERS OF THE EAST CHINA SEA, HUANGHAI SEA, CHANGJIANG ESTUARY AND JIAOZHOU BAY

Sun Bingyi, Shi Zhili, Wang Yongchen and Wang Wei
(Shandong College of Oceanology, Qingdao)

ABSTRACT

A total of 863 samples were collected from various depth in the East China Sea and Huanghai Sea (Yellow Sea) during three cruises and determined for the concentration of fluoride by the method of Greenhalgh and Riley (1961). The mean value of the ratio of fluoride concentration to chlorinity was 6.70×10^{-5} , well in agreement with ocean water.

The relationship between fluoride content and chlorinity (Fig. 5) in the region of Changjiang estuary fits well with the theoretical dilution line. No removal of fluoride was found in the estuarine region.

The fluoride contents in surface water samples collected from 24 stations and later from 30 stations in the Jiaozhou Bay were analyzed. The mean F/Cl ratio of all samples in the first survey was 6.7×10^{-5} , agreeing well to that of open sea water. The increase of F/Cl ratio to 9.5×10^{-5} in the second survey was due to the increased industrial activity in the coastal area.