

长江口及其邻近海域铬的行为*

黄华瑞 庞学忠

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提要 作者于1985年8月, 11月, 1986年3月及1987年4月进行长江口海域铬的形态调查, 表明该海域铬的分布趋势是江口高、外海低, 并随离岸距离的增加而递减。枯水期, 在 $31^{\circ}30'N$ 附近出现外海低铬水舌向岸方向延伸。颗粒铬 $Cr(P)$ 是铬的主要存在形态, 但在夏季则是总溶解铬 $Cr(S)$ 和三价铬 $Cr(III)$ 为主要存在形态。六价铬 $Cr(VI)$ 占 $Cr(T)$ 比率很低, 所以是最次要形态, 而 $Cr(III)$ 在溶解态中则是主要形态。黄浦江水中 $Cr(VI)$ 含量要高于长江水, 说明黄浦江存在着明显的铬污染。夏、秋季长江口物理、化学条件剧变时发生颗粒铬的迁移。

长江是我国最大的河流, 年入海径流量最大, 输沙量也很高, 据统计多年平均入海径流量为 $9.323 \times 10^{12} m^3$, 占进入东海径流总量的 79.7%; 多年平均入海输沙为 4.6 亿吨, 占本海域输沙量的 73.1%。长江径流的冲淡水在江口可扩及离岸 80—100 km^[1], 因此它对长江口海域的影响至关重要。

近年来, 长江口海域痕量金属的研究引起了许多学者的关注^[2-7]。1985年8月, 11月及1986年3月在长江口海域进行了三次调查。1987年4月在近50年来最低径流量时又进行了一次调查。为了便于探讨其在该海域的分布特征, 确定盐度在 3×10^{-3} 以下称江口区, 盐度为 3×10^{-3} 以上称海域。

一、材料与分析方法

用洗净塑料桶取表层样, 并在船上立即用 $0.45 \mu m$ 膜过滤, 滤液作溶解态测定, 滤膜残留物作颗粒态测定。采用石墨炉原子吸收分光光度法测定不同形态的铬含量^[6]。调查海域及站位见图1。

二、结果与讨论

1. 总铬 $Cr(T)$ 的分布

长江口海域 $Cr(T)$ 的分布是江口高、外海低, 呈现明显的浓度梯度。如8月江口 $Cr(T)$ 含量在 $10 \mu g/L$ 以上; 并向外海递减。从盐度分布也可看出, 有较强的淡水舌向外海延伸^[1]。而11月 $Cr(T)$ 的高浓度等值线则向外海移动, 3月此现象更为明显。这与径流量呈现相似关系(见图2, 3)。

*中国科学院海洋研究所调查研究报告第1522号。

收稿日期: 1988年7月8日。

1) 盐度资料由马锡年、李全生等提供, 特志谢忱。

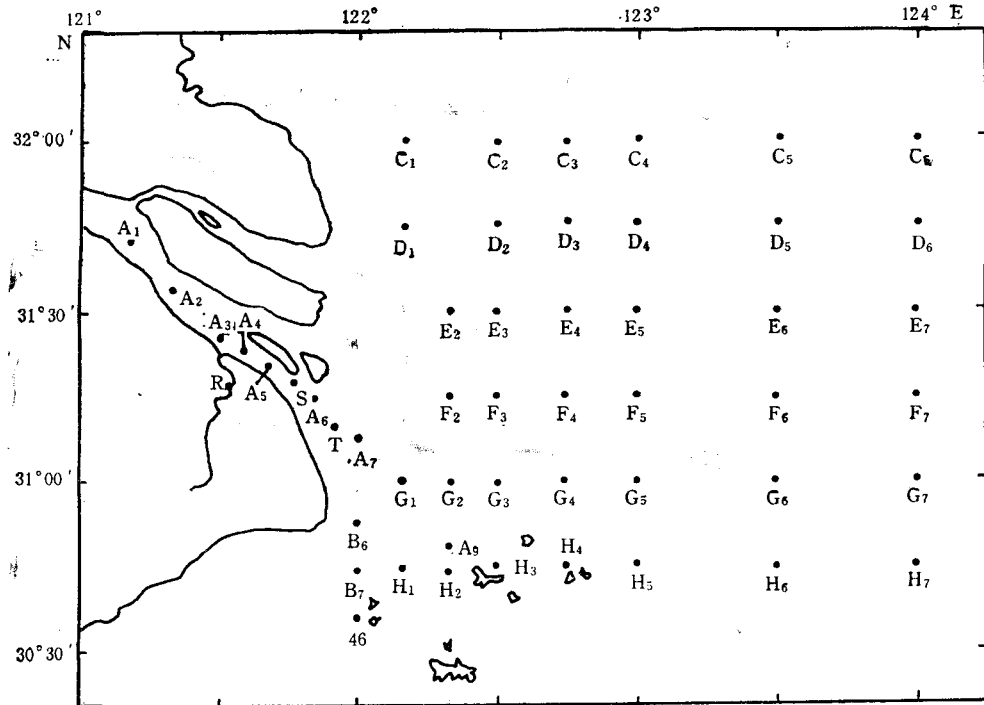
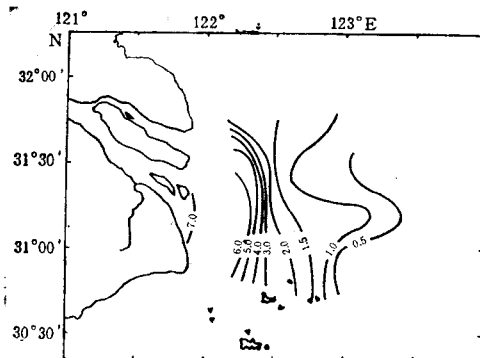
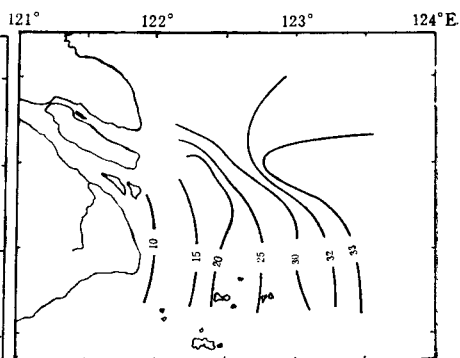


图 1 调查站位图

Fig. 1 Sampling stations

图 2 总铬的分布 ($\mu\text{g/L}$, 1985.11)Fig. 2 Distribution of total chromium
(Nov. 1985)图 3 盐度的分布 ($\times 10^{-3}$, 1985.11)Fig. 3 Distribution of salinity
(Nov. 1985)

1987年4月在长江口南部A9站、H1站附近出现铬的高区,这可能是受钱塘江排污的影响和铬形态转移所致。1985年11月、1986年3月观测期间系大风季节,风浪把海底表层沉淀物又重新带入水体,使铬含量升高,近岸浅水区此现象更为明显。1985年11月、1986年3月在 $31^{\circ}30'N$ 有一股低铬高盐的外海水向岸方向延伸。这可以从铬的分布与盐度分布的一致性得到证明(见图2,3)。

在(1985年8月、11月,1986年3月和1987年4月)江口区Cr(T)含量范围依次

为 4.12—6.94, 3.79—7.23, 12.4—17.7 和 4.89—6.91 $\mu\text{g/L}$ 之间, 其平均含量依次为 5.857, 5.362, 15.35 和 5.541 $\mu\text{g/L}$; 海域 Cr(T) 含量范围依次为 0.26—3.09, 0.28—8.12, 0.52—19.7 和 0.50—8.07 $\mu\text{g/L}$ 之间, 其平均含量依次为 0.976, 2.662, 4.239 和 3.367 $\mu\text{g/L}$ 。因此海域 Cr(T) 含量的顺序是 3 月 > 11 月 > 8 月。这与上述分布趋势是一致的。8 月海况较稳定, 风浪小, 所以 Cr(T) 的分布主要受长江径流所控制。

2. 颗粒铬 Cr(P) 的分布

Cr(P) 的分布与 Cr(T) 的分布相似, 亦呈江口高、外海低分布趋势。近江口区有明显的浓度梯度, 并随离岸距离的增加而降低, 这与长江冲淡水的作用有关。

1987 年 4 月在长江口南部形成 Cr(P) 高值区, 如 A9 站达最高含量为 7.56 $\mu\text{g/L}$, 说明江水移动过程中发生铬的转移。

1985 年 11 月、1986 年 3 月在 31°30'N 附近均有外海低 Cr(P) 水舌向岸延伸 (图 4 a, b)。这可能与台湾暖流侵入有关^[9]。

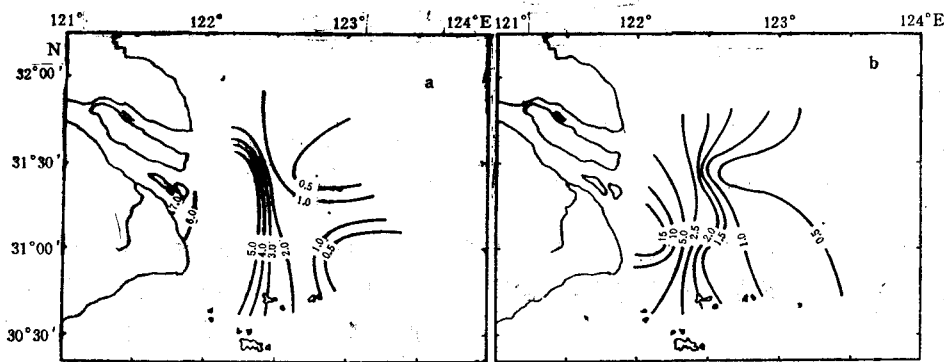


图 4 颗粒铬的分布

Fig. 4 Distribution of particulate chromium

a. 1985. 11; b. 1986. 3

1985 年 8 月、11 月, 1986 年 3 月和 1987 年 4 月在江口区 Cr(P) 含量范围依次为 3.62—6.64, 3.14—9.98, 11.6—16.8 和 4.28—6.41 $\mu\text{g/L}$ 之间, 其平均含量依次为 5.438, 4.688, 14.42 和 5.037 $\mu\text{g/L}$; 海域的含量范围依次为痕量—2.54, 0.07—7.60, 0.21—19.1 和 0.06—7.56 $\mu\text{g/L}$ 之间, 其平均含量依次为 0.443, 2.335, 3.891 和 2.839 $\mu\text{g/L}$ 。8 月、11 月、3 月和 4 月 Cr(P)/Cr(T) 的平均比率在江口区依次为 92.9%, 87.4%, 93.9% 和 90.9%; 在海域则依次为 45.4%, 87.7%, 91.8% 和 84.3%。上述海域除在夏季平均比率低于 50% 以外, 其它季节均在 80% 以上。即夏季海域 Cr(P) 不占主要形态, 而秋、冬季和春季 Cr(P) 仍为铬存在的主要形态。

1986 年 3 月在海域部分: Cr(P) 与 COD 的回归分析得出:

$$\text{Cr(P)} = 5.97\text{COD} - 2.33 \quad (1)$$

$$n = 21, r = 0.968 \text{ (99\% 可信度时, } r = 0.549 \text{)}$$

式(1)说明, Cr(P) 与 COD 呈较好的正相关关系。即有机物含量高时, Cr(P) 含量就高。这说明 Cr(VI) 被长江口海水有机物还原至 Cr(III) 后, 被悬浮物吸附而形

成颗粒铬。此结果与先前的结论是一致的^[3,6,7]。

从 Cr(P) 和 $S(\times 10^{-3})$ 的相关图(见图 5)得出, 8 月在江口盐度为 6×10^{-3} 以下时, Cr(P) 随盐度增加而显著降低, 而当盐度为 6×10^{-3} 以上时, Cr(P) 则缓慢下降, 在盐度 6×10^{-3} 左右出现转折, 此折点处在理论稀释线以下, 说明 Cr(P) 向底质迁移。

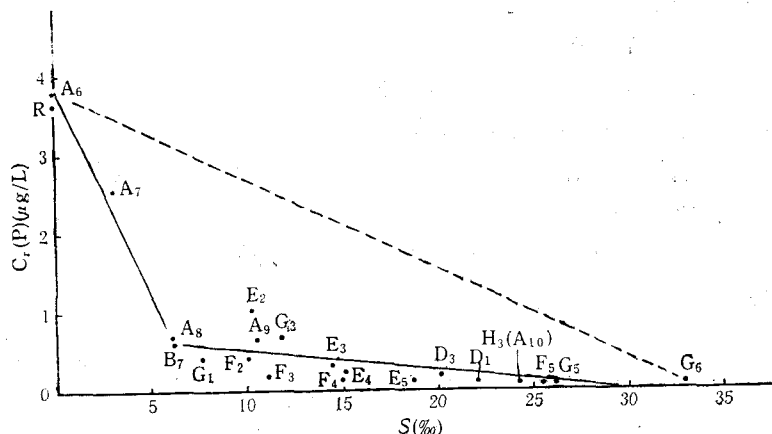


图 5 Cr(P) 与 $S(\times 10^{-3})$ 相关图(1985.8)

Fig. 5 Correlation of Cr(P) to $S(\times 10^{-3})$ (Aug. 1985)

1985 年 11 月 $\text{Cr(P)}-S(\times 10^{-3})$ 相关图则与 8 月略有差异, 盐度在 4×10^{-3} 以下, Cr(P) 随盐度增加而急剧降低, 而盐度在 4×10^{-3} 以上, Cr(P) 则又逐渐增加, 当盐度在 4×10^{-3} 左右出现折点, 反映出 Cr(P) 迁移和颗粒物吸附 Cr(III) 的复杂过程。盐度在 10×10^{-3} 左右又出现转折, 而盐度在 10×10^{-3} 以上则呈现外海水的稀释作用。

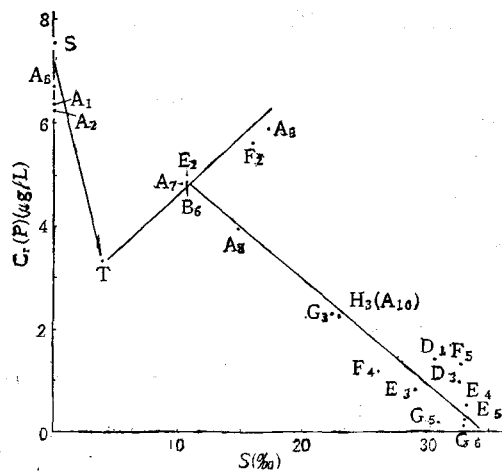


图 6 Cr(P) 与 $S(\times 10^{-3})$ 相关图(1985.11)

Fig. 6 Correlation of Cr(P) to $S(\times 10^{-3})$
(Nov. 1985)

3. 总溶解铬 Cr(S) 的分布

Cr(S) 也呈现近岸高, 外海低的分布趋势(见图 7)。

1985 年 8 月、11 月, 1986 年 3 月和 1987 年 4 月在江口区 Cr(S) 的含量范围依次为 0.21—1.0, 0.51—0.80, 0.38—1.42 和 0.40—0.76 $\mu\text{g/L}$ 之间, 其平均含量依次为 0.419, 0.674, 0.930 和 0.504 $\mu\text{g/L}$ 。 $\text{Cr(S)}/\text{Cr(T)}$ 的平均比率依次为 7.15%, 12.6%, 6.06% 和 9.10%, 因此 Cr(S) 占

Cr(T) 的比率较低。而海域 Cr(S) 含量范围依次为 0.13—0.89, 0.07—0.62, 0.08—0.69 和 0.23—1.16 $\mu\text{g/L}$ 之间, 而其平均含量依次为 0.533, 0.327, 0.348 和 0.528 $\mu\text{g/L}$ 。 $\text{Cr(S)}/\text{Cr(T)}$ 的平均比率依次为 54.6%, 12.3%, 8.21% 和 15.7%, 所以海域 Cr(S) 仅夏季占

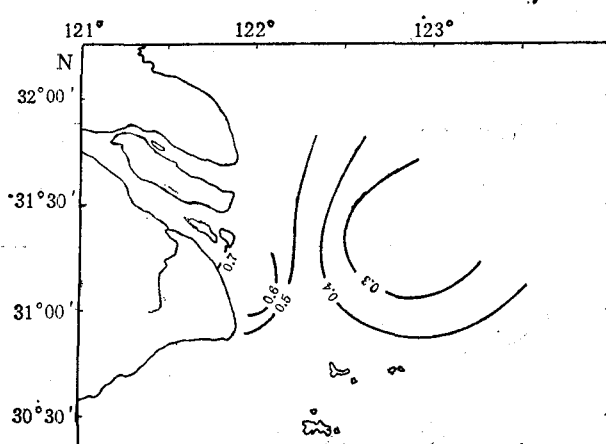
图 7 总溶解铬的分布 ($\mu\text{g/L}$) (1986.3)

Fig. 7 Distribution of total dissolved chromium (Mar. 1986)

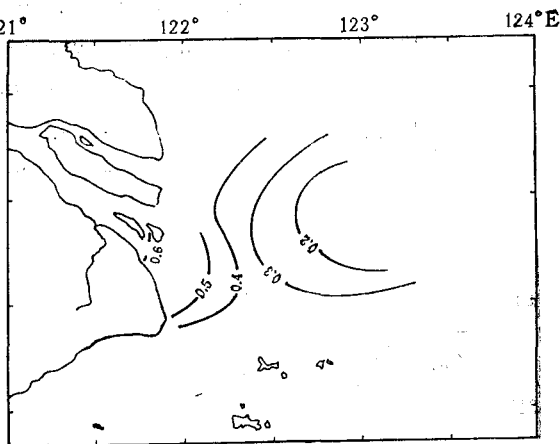
图 8 三价铬的分布 ($\mu\text{g/L}$) (1986.3)

Fig. 8 Distribution of trivalent chromium (Mar. 1986)

主要形态，而与 Cr(P) 呈相反的关系。

4. 三价铬 Cr(III) 的分布

Cr(III) 分布趋势是近岸高、外海低，但在 1985 年 8 月嵎泗列岛以东出现高区。1987 年 4 月钱塘江口外 Cr(III) 含量最高，并向外递减，呈现钱塘江排污的影响。1985 年 8 月和 1986 年 3 月在 $31^{\circ}30'N$ 附近有外海低铬水舌向岸方向侵入，这可能受台湾暖流的影响 (图 8)。

1985 年 8 月、11 月，1986 年 3 月和 1987 年 4 月在江口区 Cr(III) 含量范围依次为 $0.05-0.79$, $0.39-0.67$, $0.10-1.16$ 和 $0.27-0.63 \mu\text{g/L}$ 之间，其平均含量依次为 0.219 , 0.556 , 0.667 和 $0.367 \mu\text{g/L}$ ；海域的 Cr(III) 含量范围依次为 $0.10-0.83$, $0.01-0.55$, $0.03-0.57$ 和 $0.19-1.08 \mu\text{g/L}$ 之间，其平均含量依次为 0.449 , 0.272 , 0.295 和 $0.478 \mu\text{g/L}$ 。

1985 年 8 月、11 月，1986 年 3 月和 1987 年 4 月在江口区 Cr(III)/Cr(T) 的平均比率依次为 3.74% , 10.4% , 4.35% 和 6.63% ，Cr(III)/Cr(S) 的平均比率依次为 52.3% , 82.5% , 71.7% 和 72.8% 。而海域 Cr(III)/Cr(T) 的平均比率依次为 46.0% , 10.2% , 6.96% 和 14.2% ；Cr(III)/Cr(S) 的平均比率依次为 84.2% , 83.2% , 84.8% 和 90.5% 。

从 Cr(III)/Cr(T) 的平均比率可得出，海域夏季比率较高，Cr(III) 成为铬的主要形态外，其他季度均占较小的比率，但海域比率比江口区高，呈现从江口向外海递增的分布趋势 (见图 9)。

Cr(III)/Cr(S) 表明，Cr(III) 在 Cr(S) 中的比率很高，其平均比率在 80% 左右，因此 Cr(III) 在溶解态中占优势。

海域 Cr(P)/Cr(T) 与 Cr(III)/Cr(T) 回归分析得出方程式为：

$$1985.8 \quad \text{Cr(III)/Cr(T)} = 88.27 - 0.959\text{Cr(P)/Cr(T)} \quad (2)$$

$$n = 19, r = -0.891 \text{ (99\% 可信度时, } r = 0.575)$$

$$1985.11 \quad \text{Cr(III)/Cr(T)} = 78.65 - 0.815\text{Cr(P)/Cr(T)} \quad (3)$$

$$n = 17, \quad r = -0.906 \text{ (99\% 可信度时, } r = 0.606)$$

$$1986.3 \quad \text{Cr(III)/Cr(T)} = 93.25 - 0.942\text{Cr(P)/Cr(T)} \quad (4)$$

$$n = 19, \quad r = -0.998$$

$$1987.4 \quad \text{Cr(III)/Cr(T)} = 94.17 - 0.950\text{Cr(P)/Cr(T)} \quad (5)$$

$$n = 21, \quad r = -0.999 \text{ (99\% 可信度时, } r = 0.549)$$

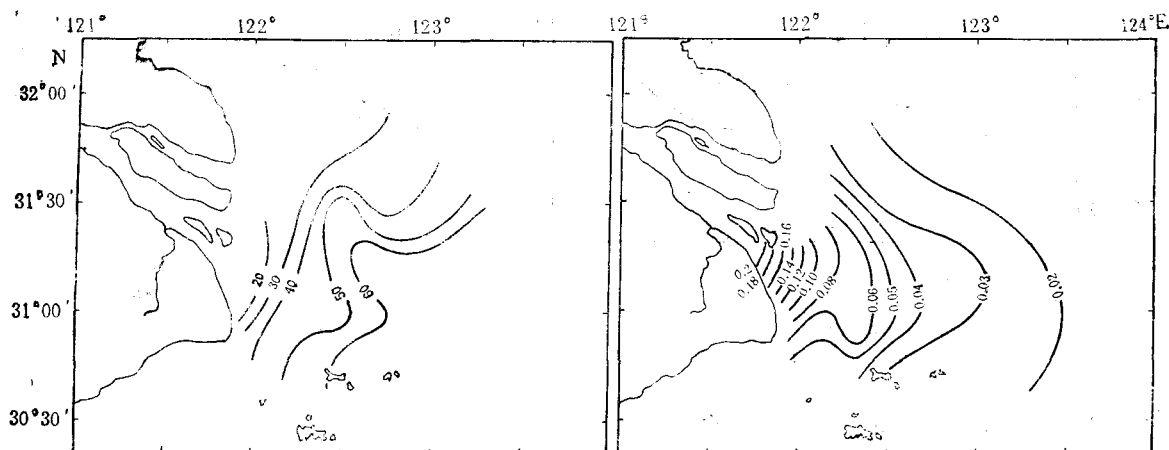


图9 Cr(III)/Cr(T) 的分布 (1985.8)

Fig. 9 Distribution of Cr(III)/Cr(T)
(Aug. 1985)

图10 六价铬的分布 (μg/L)(1986.3)

Fig. 10 Distribution of hexavalent
chromium (Mar. 1986)

从(2)–(5)式得出,不论丰水期或枯水期 Cr(P)/Cr(T) 与 Cr(III)/Cr(T) 都有极好的负相关关系,说明有机悬浮物对 Cr(III) 的吸附、络合作用。

5. 六价铬 Cr(VI) 的分布

Cr(VI) 呈现河口高、外海低,并逐渐递减的分布趋势(见图10)。

1985年8月、11月,1986年3月和1987年4月在江口区 Cr(VI) 的含量范围依次为 0.16–0.26, 0.06–0.15, 0.21–0.35 和 0.13–0.15 μg/L 之间, 其平均含量依次为 0.200, 0.118, 0.263 和 0.137 μg/L; 海域的含量范围依次为 0.02–0.19, 0.02–0.10, 0.02–0.18 和 0.02–0.13 μg/L 之间, 其平均含量依次为 0.084, 0.055, 0.053 和 0.050 μg/L。

1985年8月、11月,1986年3月和1987年4月在江口区 Cr(VI)/Cr(T) 的平均比率依次为 3.41, 2.20, 1.71, 2.47%; Cr(VI)/Cr(S) 的平均比率依次为 47.7, 17.5, 28.3, 27.2%。而海域 Cr(VI)/Cr(T) 的平均比率依次为 8.61, 2.07, 1.25, 1.48%; Cr(VI)/Cr(S) 的平均比率依次为 15.8, 16.8, 15.2, 9.47%。说明 Cr(VI) 在 Cr(T) 中的比率均很低,它在海水中含量也很低,因此它是海水中铬存在的最次要形态,它在溶解态中也是次要形态。

1985年8月、11月和1986年3月测得黄浦江水 Cr(VI) 含量甚高,依次为 0.26, 0.12 和 0.35 μg/L, 而且黄浦江水 Cr(VI) 含量要高于长江口水中 Cr(VI) 的含量,说明黄浦江存在着明显的铬污染,因此它是本海域主要污染源之一。

三、结 语

长江口海域铬的分布趋势是江口高、外海低,并随离岸距离的增加而递减。调查结果表明,长江口海域未发现有明显的铬污染。根据 1985 年、1986 年资料初步估算, Cr(T), Cr(P), Cr(S), Cr(III), Cr(VI) 的输海量依次为 3 387.5, 3 088, 299.5, 200.6 和 98.9t/a。

枯水期在 31°30'N 附近出现外海低铬水舌向岸方向延伸。

Cr(P) 占 Cr(T) 的平均比率在 80% 以上,江口区比率则更高,因此 Cr(P) 是该海域铬的主要存在形态,但在夏季海域中 Cr(P) 不占主要形态,而是 Cr(S) 和 Cr(III) 占主要形态。Cr(VI) 占 Cr(T) 的比率很低,所以它是最次要形态,而 Cr(III) 在溶解态中则是主要形态。

调查表明,夏、秋季在江口物理化学条件剧变时,在低盐度区均发生 Cr(P) 的迁移。

参 考 文 献

- [1] 马锡年、李全生、黄华瑞等, 1982。长江口附近海域水中的铁。海洋与湖沼 13(3): 241—253。
- [2] 王正方、姚龙奎、樊安德等, 1982。长江口海域锌的存在形式及其分布规律的初步探讨。海洋学报 4(3): 315—323。
- [3] 吴瑜端, 1978。长江口海域有害重金属的转移机理。海洋与湖沼 9(2): 168—182。
- [4] 陈泽厦, 1986。长江溶解铜、镍和镉的行为。海洋学报 8(1): 48—52。
- [5] 顾宏堪、刘明星、包万友等, 1978。中国近海海水中九种微量金属离子的分布研究。海洋科学集刊 13: 1—7。
- [6] 黄华瑞、庞学忠, 1985。渤海湾海水中铬的形态。海洋学报 7(4): 442—452。
- [7] 黄华瑞、庞学忠, 1986。长江及河口区铬的形态。海洋科学集刊 27: 115—123。
- [8] 程天文、赵楚年, 1985。我国主要河流入海径流量、输沙量及对沿岸的影响。海洋学报 7(4): 460—471。
- [9] 管秉贤, 1986。东海海流结构及涡旋特征概述。海洋科学集刊 27: 1—22。

CHROMIUM BEHAVIOUR IN THE CHANGJIANG RIVER ESTUARY AND ITS ADJACENT SEA AREA*

Huang Huarui and Pang Xuezhong

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

ABSTRACT

Chromium content in the Changjiang estuarine area is higher than that in outer area, but decreases with the increase of the distance off the estuary in Aug., Nov., 1985, Mar., 1986, April, 1987. This reflects the general trend of chromium transport in the Changjiang and Huangpu Rivers.

In the dry season, water tongue of low chromium content stretched to the shore at 31°30'N. Particulate chromium is a predominant species of existing chromium in seawater of this area, but not in summer, when the total dissolved chromium and trivalent chromium are principal species and hexavalent chromium is only secondary. Transfer of particulate chromium in summer and autumn occurred in lower salinity region.

*Contribution No. 1522 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.