

黄海北部降水中氟的浓度变化^①

董峻 王剑 吕翔 张经

(青岛海洋大学海洋化学系, 266003)

收稿日期 1992年4月29日

关键词 大气降水, 氟, 黄海

提要 1988~1992年连续采集了黄海西北部的大气降水, 分析样品中的氟而得到的80多个数据显示出大气降水中氟的平均浓度低于中国北方主要河流的氟平均浓度。在冬季, 氟的浓度较其他季节高, 这可能和降雨量减少以及人为因素等密切相关。目前还难以估算出人为因素对氟在降水中化学行为的影响程度, 但数据显示出人口密集地区降水中氟的浓度明显高于人口稀疏的自然地带。

氟是地球表面分布最为广泛的20种元素之一, 由于其特殊的化学和对动植物生理影响的特性, 长期以来, 氟在环境中的行为一直为人们所重视。众所周知, 氟能被动植物吸收和储

存,并且沿食物链传递放大,例如以溶解的 NaF 饲养动物 90min 后有 86% 被吸收,即便是固态 CaF_2 或冰晶石饲养也会有 37~54% 为动物骨骼所吸收,对人类以小剂量溶解态氟化物口服,1h 内可达血液氟浓度最高值,3~4h 后被吸收的 20~30% 就会在尿中检出^[7]。同时它对动植物体又有极大的毒害作用,特别是对人类,已见报道的有许多由高氟煤、高氟水等引起的氟斑牙、氟骨症等病例^[1,2]。过去,人们对氟的研究主要侧重于地表与地下水系(如江河湖泊等),并认为,天然及人类活动所产生的氟大部分通过河流的运输作用最终排入海洋,对大气沉降物中 F 的浓度及其危害未予以充分重视^[6]。然而,基于我们最近研究的结果,大气在氟的循环中同样起着极其重要的作用^[5]。若以黄海为例,每年通过河流运输的氟和大气湿沉降的氟在数量级上相同。

1 材料和方法

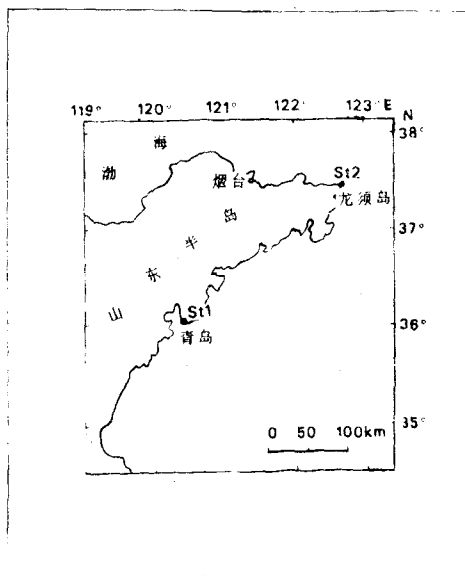


图 1 大气湿沉降观测站点(St. 1 和 St. 2)

Fig. 1 Location of the atmospheric wet deposition observation sites (St. 1 and St. 2)

1.1 地点的选择

采样点选在青岛地区八关山顶的气象站

(海拔 95m)和山东半岛东缘的龙须岛气象站(海拔 50m)(图 1)。前者靠近居民和工业区,人类活动对降雨的化学成分有较显著的影响,后者处于边远地区,受人为因素影响较小,降雨的成分基本代表了自然状态。

1.2 样品的采集和处理

采样时间 青岛地区:1989 年 6 月~1992 年 1 月;龙须岛:1991 年 4 月~1991 年 12 月。

采样用洁净的聚乙烯采雨器(开口面积 400cm^2)和塑料瓶,使用前用稀盐酸浸泡 1 周以上并用二次蒸馏水仔细冲洗干净。样品系每次降雨后及时采回,在洁净工作台中,用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤,然后冷冻保存,滤膜在使用前用盐酸浸泡并用二次水洗至中性。

为了对比氟通过大气与河流向海洋输送的强度,我们在实验中分析了采自中国北方的若干大河流(长江、黄河、大辽河、滦河)中氟的浓度,这些样品采自河流下游的主流地段,并且不受海水影响。样品过滤后酸化保存。

1.3 样品的分析

用氟离子选择电极工作曲线法测定样品中氟含量;用分光光度法测定样品中氯的含量;现场采样的同时测定 pH 值并记录雨量。

2 结果

2.1 雨水中氟浓度

海水中氟的平均浓度为 $68\mu\text{mol/L}$,胶州湾海域为 $42\mu\text{mol/L}$ 左右。中国各主要河流的平均浓度为 $21\mu\text{mol/L}$ (表 2)。青岛地区两年降水中氟的含量变化甚大,从高值的 $167.8\mu\text{mol/L}$ 到低值 $1.68\mu\text{mol/L}$,相差两个数量级,其年雨量加权平均值为 $11.90\mu\text{mol/L}$ (表 1)。

① 本工作属国家青年科学基金(No. 49000061)国家教委博士点基金资助项目。工作中得到黄薇文、于庆、刘敏光、崔俊芝等老师和同学的帮助,在此表示感谢。

表 1 两站降雨量氟指标的雨量加权平均

Tab. 1 Comparison of average concentrations (seasonal and annual) of F between St. 1 and St. 2

采样点	季节雨量加权平均				年雨量加权平均		
	季节(月)	F(μmol/L)	F/Cl(×10 ⁻³)	E _F	F(μmol/L)	F/Cl(×10 ⁻³)	E _F
青岛地区	4~9	6.04	102.4	1796.4	11.9	113.6	2517.3
	10~3	35.8	141.4	3238.2			
龙须岛	4~9	6.33	28.39	452.27	6.80	24.30	251.99
	10~12	10.9	3.881	51.716			

表 2 主要河流氟的平均含量

Tab. 2 Concentrations of F in some large Chinese rivers

河流名	黄河	长江	辽河	滦河	平均
F(μmol/L)	32	16	22	16	21

龙须岛在 9 个月的观测中氟浓度波动在 3.7 μmol/L ~ 32.5 μmol/L, 平均值为 6.80 μmol/L(表 1)。相比之下, 无论从雨水中氟的浓度或变化幅度看, 青岛地区都明显高于龙须岛。

2.2 年与季节的变化

青岛地区两年的样品数值表明, 在冬季氟的浓度较高。在 1 月份达到峰值。夏季, 含量一般较低。同时我们发现, 当降雨量较低时, 往往会伴随着高含氟量的出现, 而高降雨量所对应的是低浓度的氟。采自龙须岛的数据同样显示上述趋势。

这种雨水中氟浓度与降水频率呈相反变化趋势的原因可能是因为当降雨量较低时, 空气中氟存留时间增加, 产生积累。一次降雨对氟的清洗效率较高; 而频繁的降水则稀释了大气中氟的浓度, 缩短了氟在空气中存留时间。

2.3 与 pH 的关系

就目前的数据而言, 两地雨水中氟浓度均未能和 pH 之间产生显著联系。

2.4 过剩氟的估计

海水中 F/Cl 值为一定值(6.7 × 10⁻⁵)。一般认为通过海洋表面的蒸发或波浪破碎而进入大气的阴离子(如 F)和 Cl 之比与在海水中相似。在此, 我们用下公式所计算出的 E_F 值来推断大气中氟的来源^[3]。

$$E_F = \frac{F_r}{F_s} \cdot \frac{Cl_r}{Cl_s} - 1$$

其中, F_r——雨水中氟的浓度(×10⁻⁶)

Cl_r——雨水中氟的浓度(×10⁻⁶)

F_s——海水中氟的浓度(×10⁻⁶)

Cl_s——海水中氟的浓度(×10⁻⁶)

参考表 1, 青岛地区 E_F 值在 1.239 ~ 13 287.1 之间, 其平均值为 2 517.3; 龙须岛 E_F 值波动范围较小, 九个月数据的平均值为 251.99。无论从波动范围和平均值看, 青岛地区均明显高于龙须岛(图 2)。

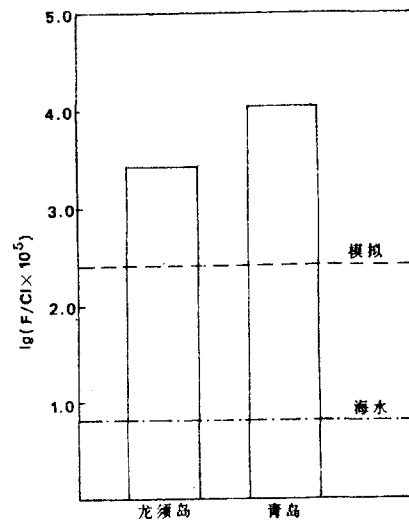


图 2 青岛与龙须岛间平均 F/Cl 的对比(图中的虚线为室内模拟与天然海水中 F/Cl 值)

Fig. 2 Comparison of average F/Cl between St. 1 and St. 2.

The dashed lines show the F/Cl of laboratory experiment (up) and natural seawater

以上结果表明,海洋通过自身作用而进入大气的氟可能只占大气氟总量的很小一部分,主要部分可能采自其他过程。

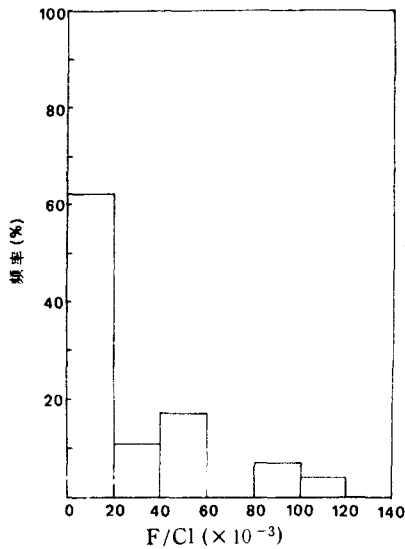


图3 龙须岛雨水中 F/Cl($\times 10^{-3}$)的变化
Fig. 3 Variations of F/Cl ($\times 10^{-3}$) Values in rain water from St. 2

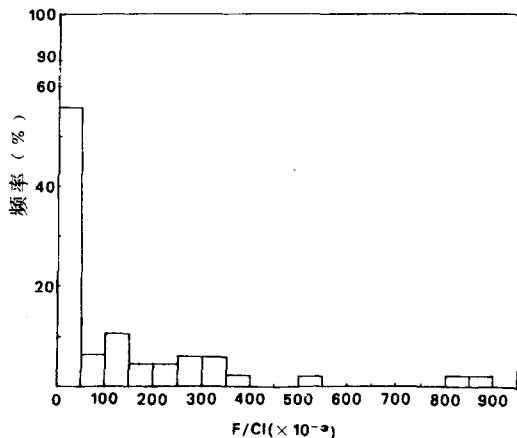


图4 青岛地区降水中 F/Cl(10^{-3})的变化
Fig. 4 Variations of F/Cl ($\times 10^{-3}$) in rain water from St. 1

在实验室的模拟系统中我们测得的 F/Cl 值为 2.48×10^{-3} ,这与海水中的 F/Cl 值有较大

的差距。这表明氟通过海洋表面进入大气的通量较由前面所估计的数值更高。当然,目前这只是一猜测,因为安定的模拟条件与天然过程相差甚远,而且模拟数据也较少(图 3)。

2.5 河流与大气的对比

对比河流与大气降水中氟的浓度时发现,雨水中氟的浓度有时更高,而且变化幅度也更大(表 2),这表明氟通过大气向海洋的输送是影响其在某个海-陆交换系统中地球化学循环的一个重要因素,特别是黄海周围地区河流较少,大气的输送就显得更为重要。初步的估算指出,这一地区大气对氟的输送可能与河流的输送相差无几。

3 讨论

3.1 青岛、龙须岛两地区氟含量的比较

1991 年 4 月~12 月的资料显示,两地雨水中氟的浓度相差不大,但它们的 F/Cl 值和 n_p 却相距甚远。对照图 3、图 4,青岛地区大气中 F/Cl 值高值出现的几率较大。如果将龙须岛看作自然地带,那么青岛地区高 F/Cl 值便显示出人为因素对大气输送氟所产生的影响了。

通常工业区和居民区会成为氟化物的排放中心。化工、钢铁和有色金属冶炼均会向大气中排放大量的气态和颗粒态氟化物。研究表明,欧洲工业化地区大气中氟的浓度通常达背景值的 10~100 倍。

资料表明,植物中氟的浓度可以是岩石中的 10~100 倍。植物的被埋藏和煤作用会将这部分氟保存在固体燃料(煤)和液体燃料(石油)中。由于植物与动物体能富集氟,燃烧化石燃料会将其中储存的氟释放出来。在人口稠密、工业发达的地区,空气中氟的含量将会因此而升高。

3.2 冬季高氟的原因

在冬季,氟的浓度和 F/Cl 值通常是较高的。这当然和该季节中降水贫乏有关。同时,气候、风向的影响也不容忽视。冬季盛行的北风可能会将北方的污染物质向海洋输送;冬季在青岛地区出现的逆温层会阻碍污染气团在垂直方向的扩散,这些污染物在北风的影响下沿近地

表向南移动。由于逆温层的存在使得氟在这一区域的存留时间增加,降水时在大气受到净化,而其中的氟及其他污染物则被雨水带至地表;冬季燃煤取暖频繁,储存于矿石燃料中的氟会被释放出来,若受逆温层的影响,这部分氟将会长时滞存于近地表,加上冬季的低降水量,将会使雨水中的氟含量极大的升高。

4 结论

青岛地区雨水中氟的浓度及变化幅度均显著高于龙须岛,且两地区数据与pH值无明显关系。降雨量与氟浓度呈反比关系,即高降雨量对映低浓度的氟。就青岛地区而言,冬季降水中氟含量显著高于其他季节。青岛地区高氟原因是由于工业区及居民区密集的缘故,工业“三废”及民用燃煤等均是造成高氟的原因。而冬季氟含量较高主要是由于降水贫乏及风向、气候、燃煤等原因引起,西北季风挟带的污染物向西北太平洋输送,逆温层的存在使得氟在这一区域

的存留时间增加,并使燃煤产生的氟长时间滞存于地表,从而使得冬季高氟。

参考文献

- [1] 陈伯中等,1986. 环境地球化学与健康 3:106~108.
- [2] 郑宝山等,1983. 环境地球化学与健康 2:32~33.
- [3] Berg W. W. and Winchester J. W., 1978. *Aerosol Chemistry of the Marine Atmosphere in Chemical Oceanography*. Academic Press, London. Vol. 7, 173-231.
- [4] Frank Murray, 1981. *The Science of Total Environment* 17: 223-241.
- [5] Low P. S. and Bloom H., 1988. *Tasmania Atmospheric Environment* 22:2 049-2 056.
- [6] Martin J. M. and Salavadori F., 1983. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.* 17:2 049-2 056.
- [7] Underwood E. J., 1977. *Three Elements in Hunan and Animal Nutrition*. Academic Press, London, 545.
- [8] Zingda M. D. et al., 1988. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 27:707-712.

VARIABILITIES OF FLUORIDE CONCENTRATION IN WET DEPOSITION OF THE NORTH HUANGHAI SEA

Dong Jun, Wang Jian, Lu Xiang and Zhang Jing

(Department of marine Chemistry, Ocean University of Qingdao, 266003)

Received: Apr. 29, 1992

Key Words: Wet deposition, Fluoride, Huanghai Sea

Abstract

Samples of wet deposition were collected from the north Huanghai Sea in 1988-1992. With about eighty data, we found that the average concentration of fluoride in wet deposition is lower compared with those from the major rivers in North China. In winter the concentration of fluoride is quite higher than that in other seasons. It may be for the reason of little precipitation and anthropocentric activities. At present it is difficult to estimate the impact of anthropocentric activities upon the chemical character of fluoride in rain/snow, but samples from urban areas show higher fluoride concentrations compared with remote regions in this study.