

黄海及东海海域大气降水中的重金属*

刘昌岭¹ 任宏波¹ 陈洪涛² 夏宁¹

(¹ 青岛海洋地质研究所 青岛 266071)

(² 中国海洋大学 青岛 266003)

提要 于 2000 年 5 月至 2002 年 5 月在黄海的千里岩岛和东海的嵎泗群岛两个采样点共采集了 120 多个降水样品,测定了 pH 值和重金属 Cu、Pb、Zn、Cd 的含量。结果表明,两个采样点的降水样品中重金属的浓度有明显的季节变化,冬季的浓度高于夏季。千里岩岛降水中的重金属的浓度明显高于嵎泗群岛,尽管其降雨量小于嵎泗群岛,千里岩岛大气降水中重金属的沉降通量仍大于嵎泗群岛。在千里岩岛,Pb 以干沉降为主,而 Cu、Zn、Cd 的湿沉降占明显优势,表明在黄海海域湿沉降对重金属元素向海洋的输送起重要的作用。

关键词 黄海,东海,大气降水,重金属

中图分类号 P734.2 **文献标识码** A **文章编号** 1000-3096(2003)09-0064-05

大气降水是陆源天然和人为化学元素向海洋输送的重要通道之一。雨水中的溶解重金属元素易为海洋动植物吸收并富集,对海洋生态环境产生直接的影响。刘素美等^[1,2],Zhang Jing^[3]曾对黄海北部地区大气降水中常量组分及营养元素进行了较长时期的观测和研究,最近的研究^[4-6]也主要集中在黄海海域,分别研究了降水样品中 pH 值与主要酸碱离子的关系,

* 山东省自然科学基金项目 Y2000E02 号;国家 973 计划项目 G199043705 号。

第一作者:刘昌岭,出生于 1966 年,副研究员,在职博士,主要从事海洋生物地球化学方面的研究。E-mail: lcl@qingdao.cngb.com

收稿日期:20021212;修回日期:20030219

降水中化学组分的影响因子及降水中营养元素对海洋初级生产力的影响等。

陆源重金属通过大气的干湿沉降进入海洋,对海洋生态环境产生重要的影响。对黄海海域大气气溶胶的特征及重金属的干沉降通量已有研究^[7,8],而对东海海域相关的研究相对较少。关于重金属通过大气湿沉降(降水)向中国海域的输送通量的研究则未见报道。本文于2000年及2001年分别在黄海(千里岩岛)与东海(嵎泗群岛)两个地点,同时采集降水样品,测定了重金属Cu、Pb、Zn、Cd的含量,研究了大气降水中重金属的浓度及其季节变化,探讨了黄海与东海海域大气降水中重金属变化特点及规律。

1 样品的采集与分析

1.1 采样时间与地点

于2000年5月~2002年8月,在黄海千里岩岛采集了60个降水样品,于2000年5月~2001年5月在东海嵎泗群岛采集了66个降水样品。千里岩岛位于黄海西部,海拔75 m,距青岛市114 km,距最近海岸73 km。嵎泗群岛位于东海西北部,距上海约70 km,西南是舟山群岛。两个采样点的地理位置见图1。

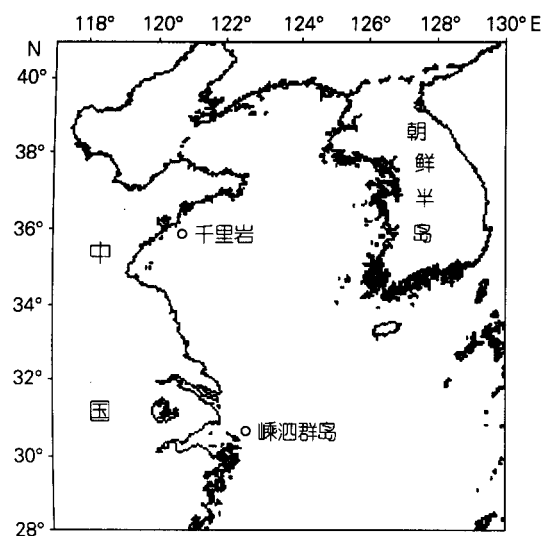


图1 采样站位

Fig.1 The location of sampling stations

1.2 采样方法

在实验室的洁净实验台内,将采雨器、聚乙烯瓶先用1:5的HCl浸泡4 d,然后用去离子水淋洗6遍,再用Milli-Q水清洗3遍,用洁净塑料袋包好,备

用。在样品采集点固定好采雨器支架(距地面1.5 m高),采雨器平时用塑料袋扎好口,只在降水之前打开,降雨后马上关闭。若降水量 ≤ 2 mm,则丢弃;若降水量 > 2 mm,则倒入聚乙烯瓶中,现场测定pH值并记录降雨量和有关气象数据,加入体积分数为0.4%的 CHCl_3 ,密封保存。

1.3 样品分析

样品取回实验室后,先用 $0.45\mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜过滤,滤液用 HNO_3 (优级纯)调节 $\text{pH}=1\sim 2$,用石墨炉原子吸收法测定重金属Cu、Pb、Zn、Cd的含量^①。

2 结果与讨论

2.1 降水中重金属的浓度及其时空变化

对黄海千里岩岛的60个降水样品及东海嵎泗群岛的66个降水样品进行分析,结果见表1。可以看出,两个采样点降水中重金属浓度呈现明显的季节变化,冬季的浓度大于夏季,春、秋两季接近,除嵎泗群岛的Zn外,重金属元素的浓度冬季为夏季的2~3倍,这可能是夏季较大的降雨量对元素的浓度具有一定的稀释作用。

降水云系的形成有时与大尺度气团运动有关,云区气团中的气溶胶和微量成分可能并不限于局地来源的影响。因此,相同地点每次降水的化学成分的标准偏差反映了浓度的离散程度,两个采样点Cu的浓度的标准偏差相对较小,其与平均值的比值在四个季节都接近于1。嵎泗群岛的降水中Pb的标准偏差夏、秋季都是其平均值的2~4倍,Cd的标准偏差春、秋季都是其平均值的2~3倍(表1),说明其浓度的离散度很大。千里岩岛降水中Cu、Pb、Cd浓度的标准偏差与其平均值的比值都小于1,而Zn夏季的浓度的标准偏差与其平均值的比值都大于1,与之相对应,千里岩岛夏季降水中Zn的浓度的最大值比最小值高2个数量级,而其他元素的最大值比最小值高1个数量级。千里岩岛降水中重金属元素的浓度一般比嵎泗群岛元素的浓度高2~10倍,这一方面与千里岩岛较少的降雨量有关,另一方面也与千里岩岛地处西风带向北太平洋输送尘埃的下方,是陆源污染物向北太平洋输送的重要通道,其背景值高于嵎泗群岛。

2.2 重金属浓度的月变化

图2为千里岩岛和嵎泗群岛的大气降水中重金

①任洪波,刘昌岭,夏宁.石墨炉原子吸收法测定大气降水中的重金属.光谱实验室,待发表

研究报告 REPORTS

表 1 重金属元素浓度及 pH 值的季节变化($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Tab.1 Seasonal variation of heavy metal concentrations and pH ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)

| 项目 | 嵎泗 | | | | 千里岩 | | | |
|---------|------------|-----------|-------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 春季 | 夏季 | 秋季 | 冬季 | 春季 | 夏季 | 秋季 | 冬季 |
| 平均值 | 0.89 | 0.54 | 0.89 | 1.24 | 4.04 | 2.68 | 4.37 | 8.80 |
| Cu 范围 | 0.38~3.90 | 0.19~1.73 | 0.21~2.41 | 0.7~4.6 | 1.8~13.4 | 0.51~8.10 | 2.07~10.4 | 2.20~26.7 |
| 标准偏差 | 0.89 | 0.41 | 0.70 | 1.04 | 3.93 | 2.33 | 2.39 | 9.97 |
| 平均值 | 0.31 | 0.044 | 0.14 | 0.55 | 0.79 | 0.50 | 0.59 | 1.19 |
| Pb 范围 | 0.03~0.98 | 0.01~0.34 | 0.01~2.2 | 0.14~1.35 | 0.21~2.88 | 0.05~2.1 | 0.2~1.2 | 0.67~2.30 |
| 标准偏差 | 0.28 | 0.09 | 0.66 | 0.35 | 0.76 | 0.48 | 0.30 | 0.58 |
| 平均值 | 0.10 | 0.040 | 0.082 | 0.21 | 0.29 | 0.14 | 0.20 | 0.75 |
| Cd 范围 | 0.018~0.63 | 0.01~0.12 | 0.011~0.720 | 0.046~0.64 | 0.1~0.84 | 0.02~0.60 | 0.08~0.53 | 0.13~1.68 |
| 标准偏差 | 0.19 | 0.06 | 0.21 | 0.17 | 0.21 | 0.15 | 0.14 | 0.53 |
| 平均值 | 9.48 | 10.9 | 13.8 | 12.42 | 63.6 | 48.1 | 108 | 123 |
| Zn 范围 | 2.5~6.1 | 4.0~29 | 2.0~78.0 | 3.5~28.0 | 18~173 | 0.91~189 | 48~272 | 38~286 |
| 标准偏差 | 14.7 | 7.68 | 22.7 | 8.25 | 42.2 | 53.8 | 61.51 | 100 |
| 平均值 | 4.92 | 4.47 | 4.60 | 4.84 | 5.56 | 5.09 | 5.15 | 5.20 |
| pH 值 范围 | 3.89~5.75 | 3.56~5.62 | 3.84~5.40 | 4.32~6.03 | 4.61~6.70 | 4.01~6.7 | 4.49~6.68 | 4.16~5.88 |
| 标准偏差 | 0.52 | 0.66 | 0.48 | 0.42 | 0.71 | 0.78 | 0.65 | 0.63 |

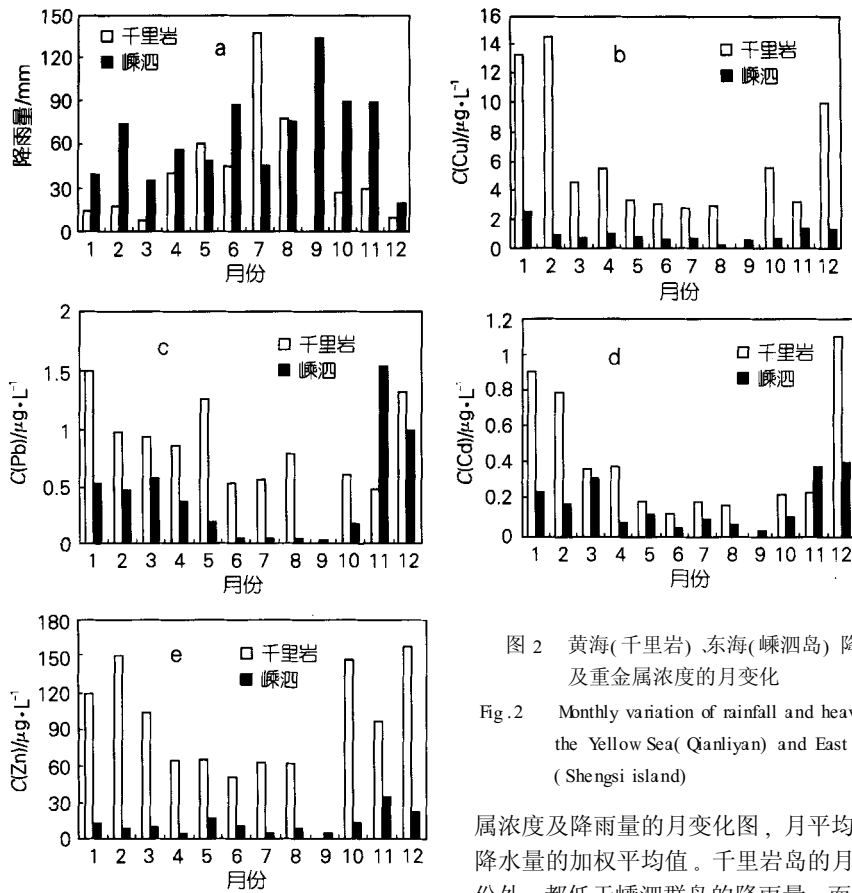


图 2 黄海(千里岩)东海(嵎泗岛)降雨量及重金属浓度的月变化

Fig.2 Monthly variation of rainfall and heavy metals at the Yellow Sea(Qianliyan) and East China Sea (Shengsi island)

属浓度及降雨量的月变化图,月平均浓度采用浓度和降水量的加权平均值。千里岩岛的月降雨量除7、8月份外,都低于嵎泗群岛的降雨量,而且主要集中在7、

8月份,约占全年总降雨量的30%。这4种重金属的平均浓度的月变化很明显,1、2月份和11、12月份重金属浓度高,而中间的6、7、8月份重金属的浓度低,呈明显的“V”型分布。总体来说,千里岩岛降水中重金属的平均浓度的月变化幅度大于嵎泗群岛。千里岩岛12月份降水中Cd的平均浓度比夏季高1个数量级,嵎泗群岛12月份降水中Pb的平均浓度比夏季高1~2数量级,这可能和降雨量及人为的排放量有关。而嵎泗群岛年降雨量为1000~1200mm,40%左右集中在夏季,15%左右在冬季(图2)。而青岛地区年降雨量为600~700mm,其60%集中在夏季^[2],冬季降水很少,只占全年的10%~20%,而冬季又是北方的取暖期,由于化石燃料的消耗量剧增,元素浓度相对较高。故降水样品中重金属的浓度夏季低,冬季较高。

降水中各种化学成分的浓度随着降水量的增加而明显减少,但两者间的定量关系非常复杂。表2为重金属、pH值及降水量之间的相关矩阵,在两个采样点的降水样品中,重金属的浓度都与降水量明显地负相关,表明降雨量对金属元素的浓度有一定的稀释作用。嵎泗群岛降水中Cu、Pb、Cd、Zn之间有明显的正相关,说明它们的关系比较密切,可能有同一来源。而千里岩岛这4种重金属之间的相关系数小于嵎泗群岛,

表2 不同组分间的相关矩阵

| Tab.2 Correlation between different components | | | | | | |
|--|-------|-------|------|------|------|------|
| 项目 | 降雨量 | pH | Cu | Pb | Cd | Zn |
| 嵎泗 | | | | | | |
| 降雨量 | 1.00 | | | | | |
| pH | -0.28 | 1.00 | | | | |
| Cu | -0.38 | 0.03 | 1.00 | | | |
| Pb | -0.18 | -0.17 | 0.52 | 1.00 | | |
| Cd | -0.40 | 0.05 | 0.87 | 0.55 | 1.00 | |
| Zn | -0.40 | -0.12 | 0.70 | 0.36 | 0.71 | 1.00 |
| 千里岩 | | | | | | |
| 降雨量 | 1.00 | | | | | |
| pH | -0.02 | 1.00 | | | | |
| Cu | -0.30 | 0.13 | 1.00 | | | |
| Pb | -0.13 | -0.11 | 0.50 | 1.00 | | |
| Cd | -0.16 | -0.08 | 0.29 | 0.65 | 1.00 | |
| Zn | -0.27 | -0.26 | 0.39 | 0.48 | 0.52 | 1.00 |

表明千里岩岛的污染物的来源相对复杂。

2.3 降水中重金属元素的分布特征及入海通量

降水中的重金属的浓度与地域有明显的关系。

在遥远的海域,大气降水的化学成分主要是海水中的成分,大陆地表矿物及人类活动污染物的含量相对较低;而在沿海海域,降水中的重金属主要来源于局地以及长距离输送的陆表和人类活动排放的各种产物的混合体。

由每次降水中重金属的浓度与各次降水量的乘积的总和即可求出每月该元素的通量。从本文的统计结果看,4种重金属的月通量的差别比较明显,嵎泗群岛的降水样品中,重金属元素通量的最大值基本出现在11月份,最低点都在6、7月份,其11月份Pb的通量约占全年总通量的50%。在千里岩岛的降水样品中,重金属元素通量的最大值都出现在7、8月份,两个月的元素通量占全年的30%;最小值在3月份。就每一种重金属而言,各个月之间的差别很大,这就说明湿沉降向海洋输入的重金属全年分布是不均匀的。

表3为千里岩岛与嵎泗群岛两个采样点的大气中重金属的干湿沉降的年通量。尽管千里岩岛的年降水量小于嵎泗群岛,但重金属元素的通量总体上仍高于嵎泗群岛。千里岩岛的干沉降的年通量数据引自文献[7]。从表中可以看出,两个采样点的Pb和Cd的湿沉降年通量十分接近,而千里岩岛Cu和Zn的湿沉降的年通量是嵎泗群岛的3倍左右。在千里岩,Pb以干沉降为主,其干沉降通量是湿沉降通量的5倍左右;而其他3种元素以湿沉降为主,Cu和Zn湿沉降通量比其干沉降通量高1个数量级,Cd的湿沉降通量也是其干沉降通量的4倍,表明在黄海海域湿沉降对重

表3 重金属的沉降通量[mg/(m²·a)]

| Tab.3 Deposition fluxes of heavy metals[mg/(m ² ·a)] | | | |
|---|------|------|------|
| 元素 | 千里岩 | | 嵎泗 |
| | 干沉降 | 湿沉降 | 湿沉降 |
| Cu | 0.23 | 1.99 | 0.70 |
| Pb | 1.92 | 0.37 | 0.31 |
| Cd | 0.04 | 0.12 | 0.10 |
| Zn | 2.91 | 37.4 | 10.2 |

金属元素向海洋的输送起重要的作用。

3 小结

(1) 黄海海域(千里岩岛)与东海海域(嵎泗群岛)大气降水中的重金属的浓度呈明显的季节变化,冬季高于夏季,春秋两季比较接近。大气降水中重金属的浓度与降雨量呈负相关,降雨量对元素浓度有一定的稀释作用。

研究报告 REPORTS

(2) 千里岩岛地处西风带向北太平洋输送尘埃的下方,是陆源污染物向北太平洋输送的通道,因此,千里岩岛降水中重金属的浓度总体上高于嵎泗群岛,尽管后者的降雨量是前者的1.5倍左右,千里岩岛降水中的Cu和Zn的年通量是嵎泗群岛的3倍左右,而Pb和Cd的年通量在两个采样点十分接近。

(3) 在千里岩, Pb以干沉降为主,其干沉降通量是湿沉降通量的5倍左右;而其他3种元素则以湿沉降为主,其湿沉降通量是其干沉降通量的4~10倍,表明在黄海海域大气降水对重金属元素向海洋的输送起重要的作用。

参考文献

- 1 刘素美,黄薇文,张经.青岛地区大气沉降物的化学成分研究I.微量元素.海洋环境科学,1991,10(4):21-28
- 2 刘素美,黄薇文,张经,等.青岛地区大气沉降物的化学成分研究II.常量组分.海洋科学,1993,12(3-4):89-98
- 3 Zhang J. Atmospheric wet deposition of nutrient elements: Correlation with harmful biological blooms in northwest Pacific Coastal Zones. *Ambio*, 1994, 23(8): 173-189
- 4 张金良,于志刚,张经,等.黄海西部大气湿沉降(降水)的pH与主要酸碱离子的关系.海洋环境科学,2000,19(3):30-34
- 5 Zhang J, Chen S Z, Yu Z G, et al. Factors influencing in rainwater composition from urban versus remote regions of the Yellow Sea. *J Geophys Res*, 1999, 104(D1): 631-1 634
- 6 Zhou L, Chen H T, Zhang J. Experimental examination of the effects of atmospheric wet deposition on primary production in the Yellow Sea. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2000, 249: 111-121
- 7 刘昌岭,张经,于志刚.黄海海域大气气溶胶特征及其重金属的大气输入量研究.海洋环境科学,1998,17(4):1-7
- 8 Hong G H, Kim S H, Yang D B, et al. Atmospheric input of trace metals over the Yellow Sea: shipboard results. In: Hong G H. *Health of The Yellow Sea*. Soul: The Earth Love Publication Association, 1998. 211-237

HEAVY METALS IN PRECIPITATION FROM THE YELLOWSEA AND THE EAST CHINA SEA REGIONS

LIU Chang Ling¹ REN Hong Bo¹ CHEN Hong Tao² XIA Ning¹

(¹ Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao, 266071)

(² Ocean University of China, Qingdao, 266003)

Received: Dec., 12, 2002

Key Words: Yellow Sea, East China Sea, Precipitation, Heavy metals

Abstract

120 rainwater samples were collected from Qianliyan island (Yellow Sea) and Shengsi island (East China Sea) from May 2000 to May 2002. The samples were analyzed for pH values and the concentrations of the heavy metals (Cu, Pb, Zn and Cd). The results indicate that the concentrations of most heavy metals in rainwater show a clear seasonal variation with higher levels in winter and lower levels in summer. Generally, the heavy metal concentrations in rainwater are also higher at Qianliyan island than those at Shengsi, and the yearly atmospheric wet depositions fluxes of heavy metals are larger than those at Shengsi island, in spite of the annual rainfall is smaller at Qianliyan relative to the Shengsi island. At Qianliyan, Pb is input into the sea mainly by dry deposition; whereas for Cu, Zn and Cd, wet deposition are overwhelming, indicating that atmospheric wet deposition plays an important role for heavy metals transported to the sea in the Yellow Sea regions.

(本文编辑:张培新)