

渤海湾水中的总溶解无机砷

李全生 沈万仁 马锡年

(中国科学院海洋研究所)

砷是人们认识最早的毒物之一,它是环境质量评价中一个不可忽视的研究对象。近年来,近海、海湾等砷的研究工作,已引起国内外海洋工作者的重视。作为渤海湾环境质量评价研究课题的一个组成部分,我们对渤海湾水中溶解无机砷的含量及其分布进行了考察,现将研究概况及其初步结果报告如下。

方 法

1. 采样及水样处理: 1980年8月28日至9月4日,我们在渤海湾的40个测站(见图1)采集了表层水样,同时取了其中5个站的底层水样,在11、14两个站位分别采了不同时间的水样各两份,外加海河闸内水样两份,总共采集水样49份。表层水是用聚乙烯桶打上来的,底层水则用有机玻璃制的采水器采集。水浅的近岸诸站,水样是在小船上采的,所取水样装在盐酸处理过的、1000ml带螺丝盖的聚乙烯瓶里。装样前,用所采水样洗瓶3次。水样带到大船(金星轮)上,用孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜(有效直径52mm)抽滤,每1000ml滤液

中加入4ml浓盐酸(优级纯),带回陆地上分析。其它站位的水样,则在大船上采样,并现场过滤。

2. 分析方法: 取水样500ml,用DDC-Ag法⁽¹⁾测定其中总无机砷。

结 果

在这个海区采集的40份表层水样,总溶解无机砷的分析结果,浓度变动范围为 $1.0\text{--}2.7\mu\text{g/l}$,平均为 $1.73\mu\text{g/l}$ ($\sigma_{n-1} = \pm 0.335\mu\text{g/l}$)。水平分布有明显的梯度: 蓟运河口的丙站和海河口附近的站6,9,浓度最高,超过 $2.2\mu\text{g/l}$ (前者 $2.7\mu\text{g/l}$,后者 $2.3\mu\text{g/l}$); 由此往外,湾西部近岸水中,砷含量为 $2.0\text{--}1.8\mu\text{g/l}$; 由此向东,水中砷含量则为 $1.8\text{--}1.6\mu\text{g/l}$; 到湾中部,则为 1.6 与 $1.4\mu\text{g/l}$ 之间; 湾南部砷含量最低,在 1.4 与 $1.2\mu\text{g/l}$ 之间,甚至低于 $1.2\mu\text{g/l}$ 。黄河口北方的站40',砷浓度只有 $1.0\mu\text{g/l}$,为全湾最低值。以上分布趋势可用图2表示。

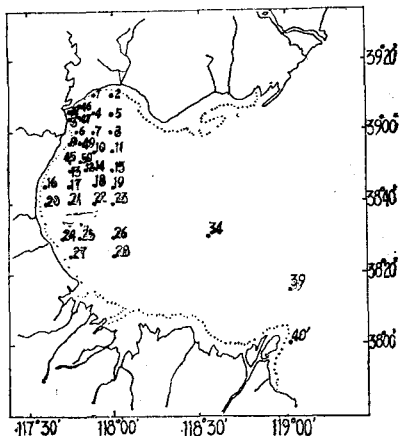


图1 渤海湾溶解无机砷观测站位图

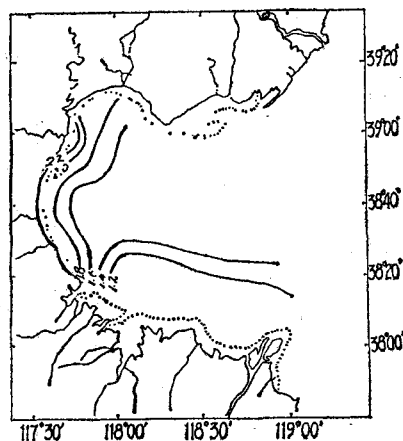


图2 渤海湾表层水溶解无机砷浓度($\mu\text{g/l}$)大面分布图

五个深度较大的测站如 8, 15, 31, 39, 40' 的底层水, 总溶解无机砷测定结果, 同相应的表层水相近, 详见表 1。

表 1 表层水同底层水中总溶解无机砷浓度比较

站号	水深 (m)	浓度 ($\mu\text{g/l}$)	
		表层水	底层水
8	13	1.7	1.7
15	14	1.6	1.6
31	21	1.4	1.2
39	14	1.4	1.5
40'	12	1.0	1.3

此外, 站 11 和 14, 在这个航次内, 采了两次表层水样。站 11, 第一次采样在 8 月 28 日, 总溶解无机砷测定结果为 $1.6\mu\text{g/l}$, 第二次采样在 8 月 31 日, 测得结果为 $1.7\mu\text{g/l}$; 站 14, 第一次 (8 月 29 日) 测得结果为 $1.7\mu\text{g/l}$, 第二次 (8 月 31 日) 亦为 $1.7\mu\text{g/l}$ 。两次采样, 表水总溶解无机砷浓度基本上不变。

讨 论

根据 Andreae⁽¹⁾ 和 Crecelius 等⁽²⁾ 的研究结果, 太平洋水中总砷浓度的变动范围是 $1.4-1.8\mu\text{g/l}$, 而 Waslenchuk⁽⁵⁾ 对大西洋水总砷的测定结果, 则为 $1.0-1.5\mu\text{g/l}$ 。这两个大洋, 总砷浓度变动范围是 $1.0-1.8\mu\text{g/l}$ 。我们对渤海湾 40 个测站表层水的测定结果, 总溶解无机砷浓度的变动范围是 $1.0-2.7\mu\text{g/l}$, 平均为 $1.73 \pm 0.34\mu\text{g/l}$ 。显然, 渤海湾水中总砷浓度比上述数据还要高些, 且其变动范围亦明显地大些。因为, 在我们的测定结果中尚未包括悬浮物中的砷和有机态砷, 即二甲次砷酸盐和甲砷酸盐。

同 A. C. Романов⁽⁷⁾ 等对爱琴海北部水中砷的测定结果 ($0.9-2.8\mu\text{g/l}$), 以及 Gohda⁽⁴⁾ 在大阪及和歌山等地采集的大阪湾水测定结果 ($1.56-2.45\mu\text{g/l}$) 比较, 渤海湾则同它们很相近。这就是说, 渤海湾砷浓度同其他近海区或海湾, 差别不大。

Sanders⁽³⁾ 曾指出, 在海洋体系中, 砷似乎是均匀分布的。与此不同, 渤海湾表水中总溶解无机砷的大面分布, 却有明显的梯度 (见图 2)。其分布特点是沿岸高 (海河口和蓟运河口尤甚), 湾中部低, 湾南部直到湾口 (东部) 最低。这种分布倾向, 显然与入湾的河流及其陆地排水的影响有关。该湾表水盐度测定结果表明, 其变动范围为 $28.659-31.363\text{‰}$, 这也反映了陆地水源的影响。将表层水总溶解无机砷浓度测定值同相应的盐度值构成的 36 组数据 (砷测定数据有 40 个, 因其中有 4 个没有相应的盐度资料, 故取 36 组数据), 作一统计学处理, 结果得出两者的相关系数 $r = -0.552$, 其绝对值大于相应的临界值 0.449 (信度 1%, 变量总数 2, 误差自由度照理应取 34, 因表中没有这个自由度的 r 临界值, 故取自由度小的——30 的相应临界值)。这就说明, 渤海湾表层水中总溶解无机砷浓度同相应的盐度之间有显著的负相关关系。其相关曲线如图 3 中的曲线 I 所示, 图中 $\pm 2S$ 两条线表示离差范围, 测点落在此范围内的概率为 95.4%。

根据这种相关性, 可以作如下几点推论:

1. 渤海湾水中的溶解无机砷, 具有同盐度类似的保守性。
2. 该湾水中总溶解无机砷的浓度及其分布, 主要是受陆地水与海水的单纯物理混合过

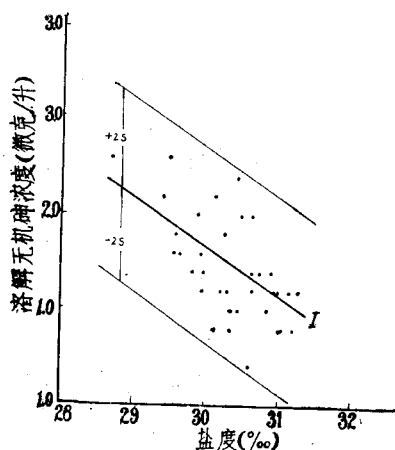


图 3 渤海湾表层水中溶解无机砷浓度与盐度的相关曲线

程所控, 典型河口的物化迁移过程, 在这里不起重要作用。因为该区的盐度范围(28—31‰)已非典型河口的盐度条件。

3. 陆地排水可能是这个湾溶解无机砷的主要输入途径。

在陆地排水中, 我们首先考虑到的是海河和蓟运河。海河闸内水溶解无机砷的测定结果为 $3.3\mu\text{g}/\text{l}$, 高于湾内任何部分的浓度。蓟运河河水尚未测定, 但从该河入湾之河口处的丙站分析结果($2.7\mu\text{g}/\text{l}$), 估计该河河水浓度大致为 $3\mu\text{g}/\text{l}$ 左右。同已报道的国外若干河流的实测值比较, 海河同蓟运河水中溶解无机砷的浓度, 处于中等水平。Waslenchuk^[6]测得排入佐治亚湾(位于美国东南部)的十条主要河流的溶解砷平均浓度为 $0.3\mu\text{g}/\text{l}$, 与此相比, 海河和蓟运河的浓度要高得多。但这十条河流的测定值是目前已报道的世界河流中砷浓度最低的, 这些河流排入, 不是加浓了佐治亚湾水中溶解砷的浓度, 而是起了冲稀的作用, 这与海河、蓟运河对渤海湾起的作用显然相反。Andreae^[1]对美国的科罗拉多河、纽河、欧恩兹河等八条河流河水溶解无机砷的测定结果表明, 其变动范围则在 $1.1—42.6\mu\text{g}/\text{l}$ 之间。相比之下, 海河和蓟运河溶解无机砷浓度, 则介于此范围内且处于较低值部分。况且海河和蓟运河都设有闸, 闸不常开, 此两条河的河水并不是连续排入渤海湾的。可惜没有这两条河的流量资料, 因此, 很难对其输入渤海湾的砷量作定量估算, 而只能作定性的推测。看来, 这两条河, 对渤海湾水中的砷有一定作用, 但决非渤海湾砷的唯一输入途径。排入渤海湾的其

它几条小河、冲刷沿岸地面的雨水等, 都有可能给渤海湾带来砷。

从渤海湾五个较深的测站(水深12—21m)表层水与底层水溶解无机砷测定结果(表1)来看, 该湾垂直分布似乎是比较均匀的。这可能与该湾水浅(除中部超过20m外, 其余部位均小于20m, 近岸的则小于10m), 水体垂直混合比较充分有关。另一方面, 因在水体中溶解无机砷占总砷的多数, 因此上下分布比较一致, 即使生物活动可能使水柱上下各部分As(V)和As(III)比例有些变动, 但其总和也不会有大的变化。

参 考 文 献

- [1] Andreae, M. O., 1978. Deep-Sea Res. 25:391—402.
- [2] Crecelius, E. A. et al., 1975. Environ. Sci. Technol. 9:325—333.
- [3] Sanders, J. G., 1980. Mar. Environ. Res. 3:257—266.
- [4] Gohda, S., 1975. Valence States of Arsenic and Antimony in Sea Water. Bull. Chem. Soc. Japan. 48:1213—1216.
- [5] Waslenchuk, D. G., 1978. Mar. Chem. 7:39—52.
- [6] Waslenchuk, D. G., 1979. Chem. Geol. 24:315—325.
- [7] Романов, А. С., Рябинин, А. И., Лазарева, Е. А., Л. Б. Жидкова., 1977. Медь, Мышьяки Ртуть в водах Эгейского моря (1974—1975гг.) Океанология, VIII вып. 2, p253—257.

- 1) 何恩亮等, 1981. 海水中微量砷的分析方法——正交设计条件试验。(待出版)

THE TOTAL DISSOLVED INORGANIC ARSENIC IN THE WATER OF BOHAI BAY

Li Quansheng, Shen Wanren, Ma Xinian

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

This paper reports the distribution and the contents of the total dissolved inorganic arsenic in the surface waters of the 40 stations and bottom waters of seven

东海大陆架海水总 β 强度的测定*

李培泉 康兴伦 卢光山 袁毅

(中国科学院海洋研究所)

由于大部分人工放射性同位素能放出 β 粒子,所以,可通过测定海水总 β 放射性的方法来了解海洋污染的状况;特别是在有新的核试验时,这种方法更能达到快速的目的。1954年,美国在太平洋比基尼和安尼维托克岛进行核试验时,日本首先研究和使用了这个方法^[3,4],至今,在日本一直保持了测定海水总 β 的项目。1979年我国出版了海洋调查规范^[2],其中也规定了测定总 β 的方法和要求。1978年7—8月,我们在东海大陆架调查中测定了海水的总 β 强度,确定了总 β 放射性水平以及总 β 强度的水平和垂直分布变化状况。

一、实验方法

见文献[1, 2]。

在我们的实验中,海水体积为1.5升,测量用的重量为所得沉淀总量。

二、实验结果和讨论

表1列出了东海大陆架不同站位海水的总 β 测定数值。

从表1看出,表层海水的总 β 强度波动于0.47—2.70微微居里/升之间,平均为1.69微微居里/升;在中层,波动于0.77—2.28微微

居里/升之间,平均为1.69微微居里/升;在底层,波动于0.32—3.44微微居里/升之间,平均为1.80微微居里/升。从整个测定资料来看,东海大陆架海水的总 β 强度还是比较均匀的,没有发现突出的高值。但是,其水平分布和垂直变化仍有一定的差异。

1. 水平分布

图1是东海大陆架海水总 β 强度的水平分布。可以看出,在整个海区的总 β 强度分布中存在着一定的规律:在长江口外,即河水影响显著的区域,总 β 强度最低,在0—1微微居里/升范围内波动;在此区两侧,总 β 强度随着向南北方向的伸展而逐步升高,其值为1—3微微居里/升。

东海大陆架海水总 β 水平分布的差异可能是由三个原因造成的:①河水携带的悬浮体影响;②黑潮水的影响;③大气沉降的不同。综合考虑这三个因素可以理解总 β 水平分布的差异。一般来说,河水携带的大量悬浮体、泥砂以及形成的胶体都可能是许多同位素的捕捉剂或净化剂,一切来源的总 β 放射体都可能随悬浮物的运动、胶体的絮凝或pH和盐度的变化而进入海底。在长江、钱塘江等河流影响的大

* 纪明侯先生提出了宝贵意见,任广法同志帮助绘图,在此一并表示谢意。

ral typical stations in Bohai Bay from Aug. 28 to Sept. 4, 1980. The results indicate that the range of concentration of total dissolved inorganic arsenic varied from 1.0 to 2.7 $\mu\text{g/l}$ with an average of 1.73 $\mu\text{g/l}$, and its horizontal distribution has an evident gradient. There is a good relationship between the content of arsenic and salinity in the surface waters of the Bay, suggesting that the arsenic in Bohai Bay exhibits a similar conservation tendency as the salinity does.