

长江口及邻近海域水体中痕量金属的分布*

李国基 刘明星 顾宏堪
(中国科学院海洋研究所)

长江是我国第一大河,流域面积达 180 万平方公里,占全国土地总面积的五分之一;长江平均年入海流量近 9 240 亿立方米,平均年总输沙量约 4.68 亿吨(张法高等, 1987)。调查研究长江口及邻近海域水体中痕量金属的分布变化情况,对进一步了解河水入海的转移过程、环境质量和研究河口化学界面交换过程以及对舟山渔场的生态影响等,都将起到积极作用。

1985 年 8 月、11 月及 1986 年 1 月,由中国科学院海洋研究所分三个航次按标定站位(图 1)对长江口及邻近海域的痕量金属进行了调查。水样用 Niskin 全塑采水器(美国)采集。

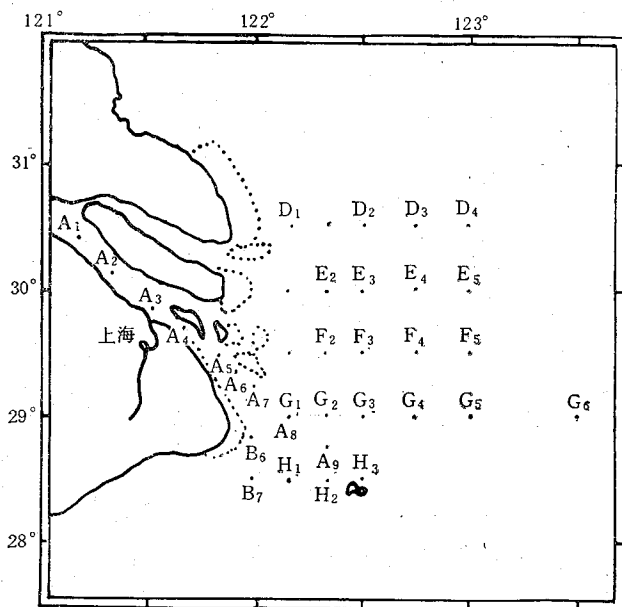


图 1 调查站位

一、样品处理及测定

1. 水样处理 水样采集后在船上立即处理,将水样通过 $0.45\mu\text{m}$ 膜(硝化纤维素十

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2062 号。
收稿日期: 1989 年 11 月 4 日。

醋酸纤维素),用电泵抽滤。带有悬浮颗粒的滤膜放于培养皿中,滤液装入常年用陈海水浸泡过的洁净聚乙烯瓶,低温保存待分析用。

2. 样品测定

(1) 自由离子痕量金属测定:取一定量上述滤液放入电解池中,不加任何试剂,以防吸附物理涂汞电极作工作电极,汞池为参比电极;作单池示差反向极谱测定。分析方法参见顾宏堪等(1973;1980)文。

(2) 颗粒态痕量金属测定:将颗粒物和膜一起放入消解弹内,加入 HCl 和 HNO₃ 消解,消化液用陈海水稀释, pH 调至 4.5,进行反向极谱测定,分析结果作空白校正。测定仪器为 Davis A1660 型示波示差极谱仪(英国)。

二、调查结果

三个航次的调查分析结果列于表 1。

表 1 长江口及邻近海域表层海水中痕量金属含量范围

采样日期	调查站数	测定金属	含量范围 (mol/dm ³)	平均值 (mol/dm ³)
1985 年 8 月 8—14 日	30	离 子 态	Zn (0.52—1.6)×10 ⁻⁷	0.80×10 ⁻⁷
			Cd (0.45—1.2)×10 ⁻⁹	0.55×10 ⁻⁹
			Pb (1.0—2.4)×10 ⁻¹⁰	1.5×10 ⁻¹⁰
			Cu (0.60—1.4)×10 ⁻⁸	1.0×10 ⁻⁸
1985 年 11 月 19—26 日	30	离 子 态	Zn (0.66—1.4)×10 ⁻⁷	1.0×10 ⁻⁷
			Cd (0.36—1.2)×10 ⁻⁹	0.73×10 ⁻⁹
			Pb (0.9—2.0)×10 ⁻¹⁰	1.4×10 ⁻¹⁰
			Cu (0.65—0.86)×10 ⁻⁸	0.76×10 ⁻⁸
1985 年 11 月 19—26 日	30	颗 粒 态	Zn (1.3—10)×10 ⁻⁷	4.2×10 ⁻⁷
			Cd (0.50—3.2)×10 ⁻⁸	2.1×10 ⁻⁸
			Pb (3.3—36)×10 ⁻⁹	1.3×10 ⁻⁸
			Cu (0.18—3.4)×10 ⁻⁷	1.8×10 ⁻⁷
1986 年 1 月 26—30 日	23	离 子 态	Zn (0.48—1.4)×10 ⁻⁷	0.74×10 ⁻⁷
			Cd (0.72—1.2)×10 ⁻⁹	0.81×10 ⁻⁹
			Pb (1.0—1.9)×10 ⁻¹⁰	1.4×10 ⁻¹⁰
			Cu (1.0—1.3)×10 ⁻⁸	1.1×10 ⁻⁸
1986 年 1 月 26—30 日	22	颗 粒 态	Zn (1.2—1.6)×10 ⁻⁷	2.5×10 ⁻⁷
			Cd (3.0—9.0)×10 ⁻⁹	5.5×10 ⁻⁹
			Pb (1.9—4.5)×10 ⁻⁹	3.1×10 ⁻⁹
			Cu (0.40—1.2)×10 ⁻⁷	1.1×10 ⁻⁷

三个航次表层海水痕量金属的平面分布见图 2—6。

1985 年 8 月和 11 月调查的离子态 Zn 的平面分布趋势大体一致,都是近海中部较低,河口处及外海的含量稍偏高;1986 年 1 月的分布趋势是近海中部含量较高,而河口及外海相对较低。1985 年 8 月离子态 Cd 的分布是河口外有一个含量 $<0.45 \times 10^{-9} \text{mol/}$

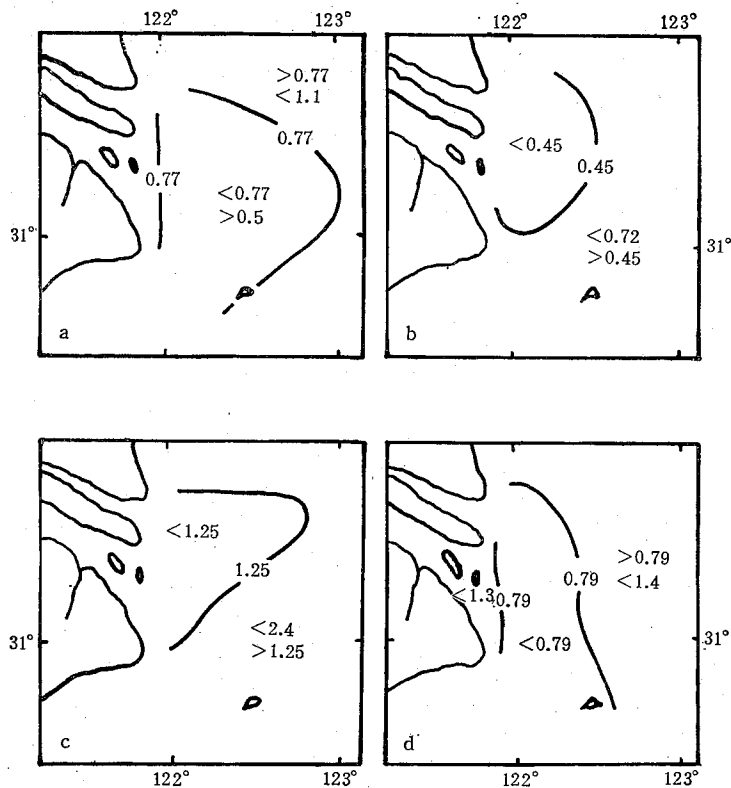


图 2 1985 年 8 月长江口及邻近海域表层海水中离子态痕量金属的平面分布

a. Zn^{2+} , $\times 10^{-7} \text{mol/dm}^3$; b. Cd^{2+} , $\times 10^{-9} \text{mol/dm}^3$; c. Pb^{2+} , $\times 10^{-10} \text{mol/dm}^3$; d. Cu^{2+} , $\times 10^{-8} \text{mol/dm}^3$

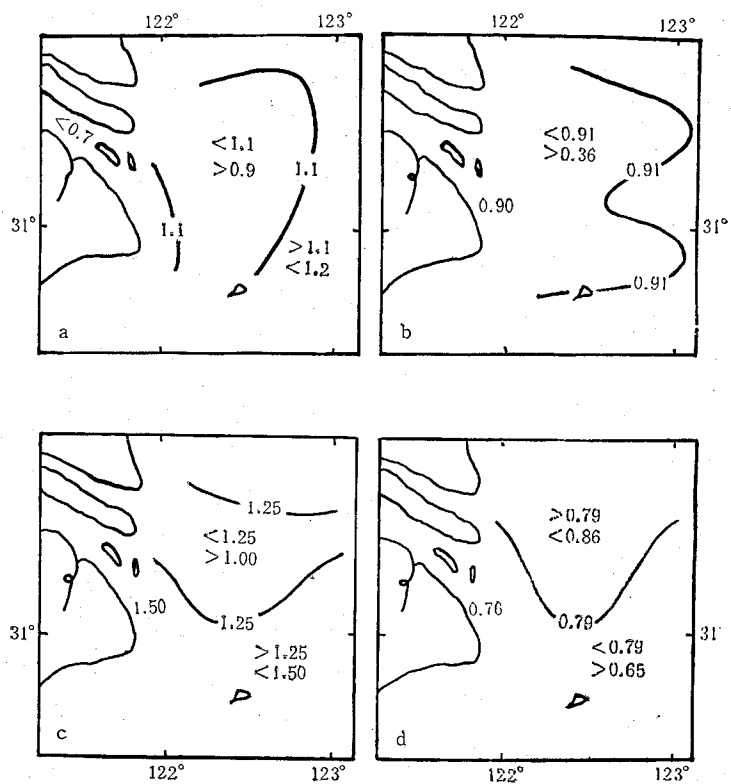


图 3 1985 年 11 月长江口及邻近海域表层海水中离子态痕量金属的平面分布

a. Zn^{2+} , $\times 10^{-7} \text{mol/dm}^3$; b. Cd^{2+} , $\times 10^{-9} \text{mol/dm}^3$; c. Pb^{2+} , $\times 10^{-10} \text{mol/dm}^3$; d. Cu^{2+} , $\times 10^{-8} \text{mol/dm}^3$

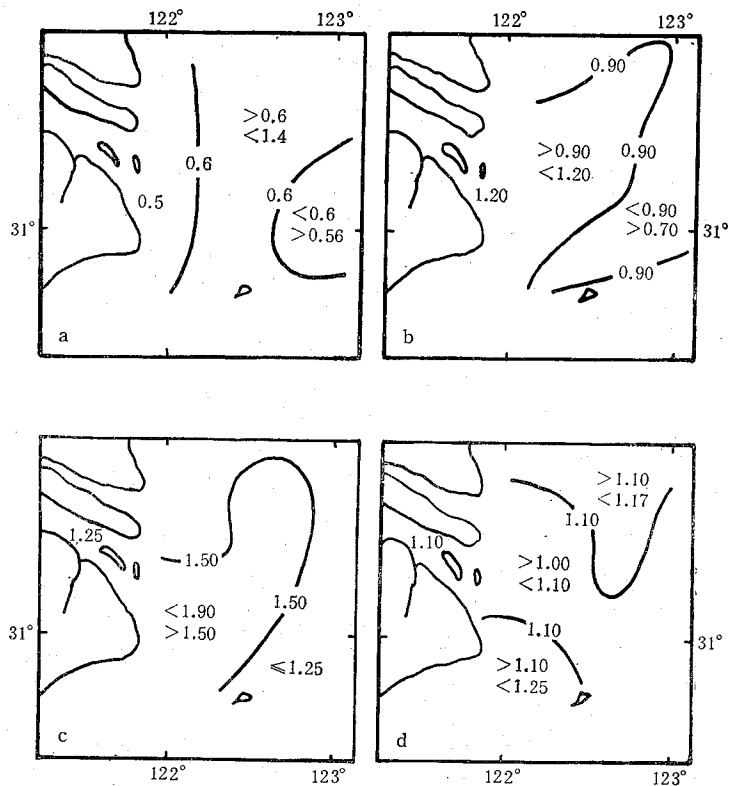


图 4 1986 年 1 月长江口及邻近海域表层海水中离子态痕量金属的平面分布
 a. Zn^{2+} , $\times 10^{-7} \text{mol/dm}^3$; b. Cd^{2+} , $\times 10^{-9} \text{mol/dm}^3$; c. Pb^{2+} , $\times 10^{-10} \text{mol/dm}^3$; d. Cu^{2+} , $\times 10^{-8} \text{mol/dm}^3$

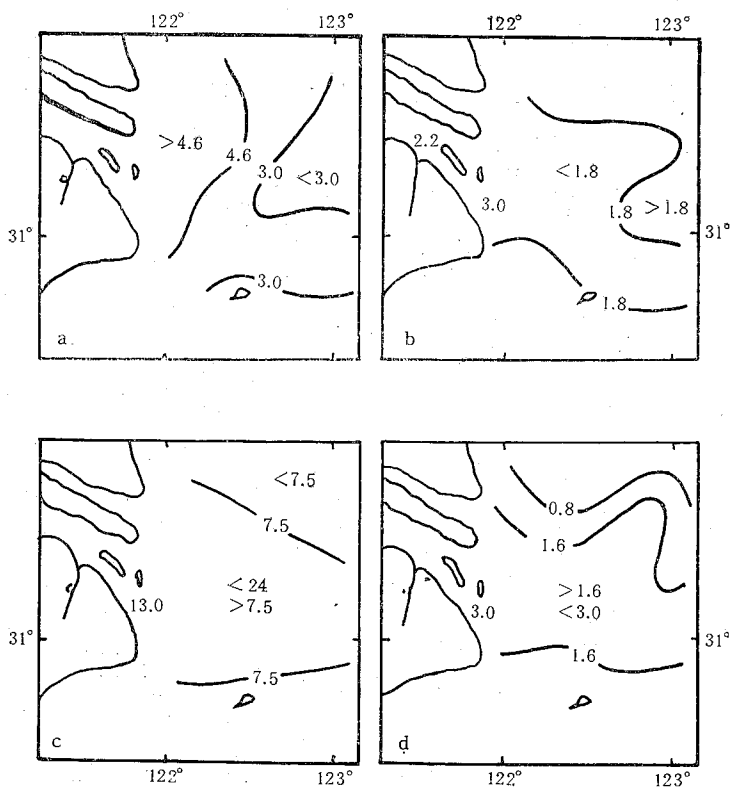


图 5 1985 年 11 月长江口及邻近海域表层海水颗粒态痕量金属的平面分布
 a. Zn , $\times 10^{-7} \text{mol/dm}^3$; b. Cd , $\times 10^{-8} \text{mol/dm}^3$; c. Pb , $\times 10^{-9} \text{mol/dm}^3$; d. Cu , $\times 10^{-7} \text{mol/dm}^3$

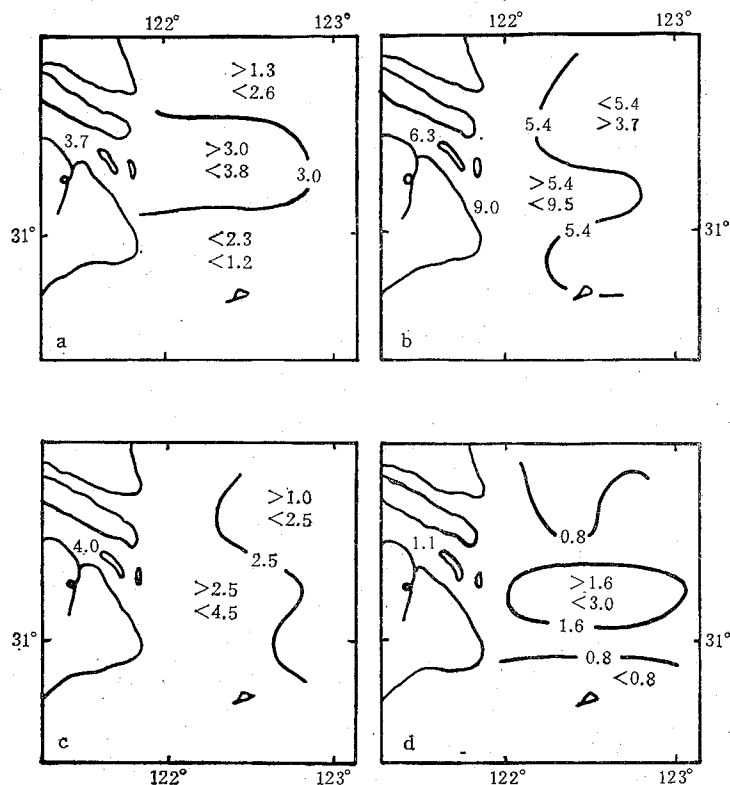


图6 1986年1月长江口及邻近海域表层海水颗粒态痕量金属的平面分布

a. Zn, $\times 10^{-7} \text{mol/dm}^3$; b. Cd, $\times 10^{-9} \text{mol/dm}^3$; c. Pb, $\times 10^{-9} \text{mol/dm}^3$; d. Cu, $\times 10^{-7} \text{mol/dm}^3$

dm^3 的低值区, 其他区域较为均匀; 11月是河口及近海含量比外海低; 1986年1月是河口及近海含量比外海稍高。1985年8月和11月两个航次调查的离子态Pb的分布趋势较相似, 都是河口外有一个 $< 1.25 \times 10^{-10} \text{mol/dm}^3$ 的低值区; 而1986年1月的高值区出现在近海中部, 含量为 $1.5 \times 10^{-10} \text{mol/dm}^3 - 1.75 \times 10^{-10} \text{mol/dm}^3$ 。1985年8月离子

表2 长江下游及河口海域表层水体中痕量金属含量 (mol/dm^3)

采样日期	测定金属		南京—吴淞口		长江口—123°E	
			范 围	平 均	范 围	平 均
1983年10月	离 子 态	Zn	$(0.34—0.85) \times 10^{-7}$	0.62×10^{-7}	$(0.89—1.4) \times 10^{-7}$	1.1×10^{-7}
		Cd	$(0.45—1.18) \times 10^{-9}$	0.9×10^{-9}	$(1.18—1.27) \times 10^{-9}$	1.18×10^{-9}
		Pb	$(0.7—1.15) \times 10^{-10}$	0.85×10^{-10}	$(0.8—1.0) \times 10^{-10}$	1.0×10^{-10}
		Cu	$(0.49—1.0) \times 10^{-8}$	0.75×10^{-8}	$(1.14—2.4) \times 10^{-8}$	1.7×10^{-8}
1983年10月	颗 粒 态	Zn	$(3.1—7.5) \times 10^{-7}$	5.5×10^{-7}	$(1.8—6.2) \times 10^{-7}$	3.7×10^{-7}
		Cd	$(2.1—3.5) \times 10^{-9}$	2.8×10^{-9}	$(1.63—2.5) \times 10^{-9}$	2.18×10^{-9}
		Pb	$(2.9—3.9) \times 10^{-10}$	3.5×10^{-10}	$(2.3—6.3) \times 10^{-9}$	4.1×10^{-9}
		Cu	$(2.5—17) \times 10^{-8}$	10×10^{-8}	$(3.3—15) \times 10^{-8}$	8.9×10^{-8}

态 Cu 的分布是在河口近海中部有一个 $<0.79 \times 10^{-8} \text{mol/dm}^3$ 的低值区,外海含量稍高,但小于 $1.42 \times 10^{-8} \text{mol/dm}^3$; 11 月是近海南部较北部稍高,含量变化在 $0.65 \times 10^{-8} \text{mol/dm}^3 - 0.86 \times 10^{-8} \text{mol/dm}^3$; 1986 年 1 月是河口外近海中部含量较低,南北两侧含量稍高。

两个航次调查的颗粒态 Zn 的分布趋势较明显,河口含量高,向外海递减,并可看出长江冲淡水的明显影响。颗粒态 Cd, Pb, Cu 的平面分布趋势与颗粒态 Zn 的分布情况基本相似。

作者曾于 1983 年 10 月用同一方法对长江下游及长江口邻近海域的痕量金属进行调查分析。调查分两个区段,即河内段(南京、镇江、江阴、南通、吴淞口)和河口近海调查区(河口至 123°E)。调查结果见表 2。

三、讨 论

通过对长江口及邻近海域水体痕量金属四个航次的调查分析,可看出:

(1) 离子态的金属含量是河口及咸淡水交汇处一般要比高盐海水处低;这个低值区一般都以带状或舌状的形式出现,其位置在河口外 122°E 至 123°E 之间移动,这主要是由于长江冲淡水舌受潮汐、海流及气象的影响所致。这一区域的盐度变化较大,一般为 $0.1-26.3$ 。对前述实测资料进行了计算¹⁾,结果表明,各种金属在河口入海后都有不同程度的转移现象发生, Zn, Cd, Pb 的转移以 11 月最为明显。离子态 Zn, Cd, Pb 的浓度与盐度有下列关系:

$$\text{离子态 Zn (mol/dm}^3\text{)} = 0.99 \times 10^{-7} + 0.0025(S - 14)^2 \quad (S = 0 - 33.4)$$

$$\text{离子态 Pb (mol/dm}^3\text{)} = 1.27 \times 10^{-10} + 0.000015(S - 14)^2 \quad (S = 0 - 33.4)$$

$$\text{离子态 Cd (mol/dm}^3\text{)} = 0.72 \times 10^{-9} + 0.00008(S - 14)^2 \quad (S = 0 - 33.4)$$

其主要转移位置大致在盐度为 $10-18$ 之间的水域,最大转移量分别为 Zn, 9%; Cd, 22%; Pb, 15%。另外,颗粒态 Zn, Cd, Pb 的浓度与盐度呈指数负相关,其关系式为:

$$\text{颗粒态 Zn (mol/dm}^3\text{)} = 6.6 \times 10^{-7} e^{-0.0351S} \quad (r = -0.768, n = 20)$$

$$\text{颗粒态 Pb (mol/dm}^3\text{)} = 1.8 \times 10^{-8} e^{-0.0345S} \quad (r = -0.650, n = 20)$$

$$\text{颗粒态 Cd (mol/dm}^3\text{)} = 2.8 \times 10^{-8} e^{-0.0254S} \quad (r = -0.592, n = 20)$$

$$\text{颗粒态 Cu (mol/dm}^3\text{)} = 2.2 \times 10^{-7} e^{-0.0233S} \quad (r = -0.391, n = 20)$$

除颗粒态 Cu 以外,其他都与盐度有显著相关性(置信度在 95% 以上)。从中可以看出颗粒态痕量金属也有转移现象,其转移位置也与离子态相似,表明了离子态随颗粒态一起沉降的转移过程。

(2) 从图 5, 6 可看出,颗粒态金属的含量是河口高于外海,分布梯度较为明显,也显示出长江冲淡水的影响范围。

(3) A_1-A_6 站处于河水控制范围,金属离子的含量一般稍低于外海,这主要是由于河水中的矿物和有机物对痕量金属有较强的吸附力,而化学吸附又不易溶脱,粘土矿物的

1) 由沈志良计算。

表面有机膜能与金属离子形成稳定的络合物(吴瑜端等, 1982)。吸附与解吸是河流入海处的重要化学过程, 是控制痕量元素溶存的主要因子, 加上河口温盐度、pH 及水动力复杂变化的影响, 使河口及淡、咸水混合区痕量金属的形态和含量随时间和空间的不同而时有变化。

(4) 本文所调查的长江口表层水体中金属离子的含量, 与顾宏堪等(1986)对整个长江水系现场调查的分析结果相一致。

参 考 文 献

吴瑜端等, 1982, 长江口海域有害重金属转移机理 II, 海洋学报, 4(3): 303—314。

张法高等, 1987, 三峡工程对长江口水文、水化学和沉积环境的影响, 长江三峡工程对生态与环境的影响及对策研究论文集, 科学出版社, 369—402。

顾宏堪等, 1973, 物理涂汞电极单池示差反向极谱, 分析化学, 1: 15—23。

顾宏堪等, 1980, 电极防吸附膜研究, 化学学报, 38(4): 381—386。

顾宏堪等, 1985, 天山及青藏高原天然水中的痕量金属离子——天然水痕量金属离子均匀分布规律的证实, 海洋与湖沼, 16(5): 364—370。

DISTRIBUTION OF TRACE METALS IN THE WATER PHASE IN THE CHANGJIANG RIVER ESTUARY AND ITS ADJACENT WATERS*

Li Guoji, Liu Mingxing and Gu Hongkan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

In the paper, investigations of 30 stations in the Changjiang River Estuary and the inshore (122° — 124° E, $30^{\circ}45'$ — $32^{\circ}00'$ N) were made in Aug. and Oct. 1985, and Jan. 1986. The determinations of Zn, Cd, Pb and Cu in surface water were done using the method of inverse polarography with anti-adsorption physically coated mercury film electrode system.

It shows that the Zn, Cd, Pb and Cu exist mainly in the forms of free ions and suspended particulate phase in the investigation area. The concentration ranges of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} in water are $(0.48\text{—}1.35) \times 10^{-7}$, $(0.72\text{—}1.18) \times 10^{-9}$, $(1.0\text{—}1.9) \times 10^{-10}$ and $(1.0\text{—}1.3) \times 10^{-8}$ mol/dm³, averaging 0.74×10^{-7} , 0.81×10^{-9} , 1.4×10^{-10} and 1.1×10^{-8} mol/dm³ respectively, and those of Zn, Cd, Pb and Cu in suspended particulate phase are $(1.2\text{—}3.8) \times 10^{-7}$, $(3.0\text{—}9.0) \times 10^{-9}$, $(1.9\text{—}4.5) \times 10^{-9}$ and $(4.0\text{—}30) \times 10^{-8}$ mol/dm³, averaging 2.5×10^{-7} , 5.5×10^{-9} , 3.1×10^{-9} and 1.1×10^{-7} mol/dm³ respectively. Above data were obtained from the investigation in Jan. 1986.

* Contribution No. 2062 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.