

长江口及邻近海域痕量元素砷、硒的分布特征

姚庆祯¹, 张经²

(1. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 华东师范大学河口海岸国家重点实验室, 上海 200062)

摘要: 2004年9月利用“海监47号”科学调查船在长江口海域采集不同层次的水样及表层沉积物样品, 利用氢化物发生原子吸收光谱法测定水样及底沉积物中砷、硒的含量。结果表明, 长江口海域溶解砷、As(Ⅲ)含量的变化范围分别为13.5~25.2 nmol·L⁻¹、未检出~5.22 nmol·L⁻¹, 平均含量分别为17.9、1.76 nmol·L⁻¹; 溶解砷以As(V)为主, 溶解硒的变化范围分别为1.50~5.70 nmol·L⁻¹, 平均含量为3.35 nmol·L⁻¹。长江口及邻近海域溶解砷、硒的平面分布存在明显的梯度, 浓度由沿岸向中央海区递减, 垂直分布较均匀, 表、底层差别不大。长江口砷的行为是保守的, 而硒在河口中部明显存在转移。生物作用对溶解硒的分布影响较大, 而对溶解砷的影响不明显。底沉积物砷、硒含量变化范围较大, 分别为3.87~13.1 mg·kg⁻¹、0.067~0.23 mg·kg⁻¹, 长江口及邻近海域沉积物中砷、硒主要来自长江的输送。

关键词: 长江口; 砷; 硒; 行为

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0033-06

Distributions of Arsenic and Selenium in the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas

YAO Qing-zheng¹, ZHANG Jing²

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;
2. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: One cruise of “Haijian 47” was carried out in September 2004, to understand the behaviors of selenium and arsenic in the Yangtze Estuary and its adjacent areas. Selenium and arsenic species are determined by HG-AAS. Concentrations rang from 13.5 nmol·L⁻¹ to 25.2 nmol·L⁻¹ for arsenic, under detection to 5.22 nmol·L⁻¹ for As(Ⅲ), 1.50 nmol·L⁻¹ to 5.70 nmol·L⁻¹ for selenium, with average of 17.9 nmol·L⁻¹, 1.76 nmol·L⁻¹ and 3.35 nmol·L⁻¹, respectively. Concentrations of arsenic and selenium decrease gradually from Yangtze Estuary to the East China Sea. The high concentration of arsenic appears mainly in the Yangtze diluted water area and the coastal water area of Jiangsu and Zhejiang, and the low values is present at the southeast part of study area showing the influence of the Kuroshio water. The data indicates that selenium did not behave conservatively in the estuary, but arsenic behaves conservatively. An important mobilization of selenium is observed from the river up to halfway in the estuary. Concentrations in the sediment range from 3.87 mg·kg⁻¹ to 13.1 mg·kg⁻¹ for arsenic, 0.067 mg·kg⁻¹ to 0.23 mg·kg⁻¹ for selenium. Yangtze input is the main source of arsenic and selenium in the sediment.

Key words: Yangtze Estuary; arsenic; selenium; behavior

在陆源砷、硒向海洋的输送中河流占重要贡献, 河流是溶解砷、硒输入海洋的主要来源^[1,2]。河口区是陆地径流与海水相互混合的地带, 其中发生的反应直接影响元素的入海通量, 因此研究河口化学元素的行为对估计河流向海洋的输入及建立全球生物地球化学循环模型有十分重要的意义。硒的形态和行为在不同河口差异很大。总硒和Se(IV)在Test River河口在盐度为7~34之间其行为是保守的^[3], 但在St Lawrence河口上游Se(IV)作为主要形态而发生转移^[3]; 总硒在James River河口是保守的, 而Se(IV)在盐度低于4.0时由于被氧化为Se(VI)而转移^[4]。总硒在Kaoping河口沿盐度梯度(2~32)行为是保守的, 而在Erjer河口由于人为输入其行为是非保守的^[5]。Kaoping河口Se(VI)浓度的增加来源于有

机物降解及Se(IV)的氧化, 非常明显这些河口硒的形态受生物过程和氧化还原过程控制。

关于砷在河口的生物地球化学行为也有许多报道。不同河口砷的行为差异很大。砷在美国东南部的一些河口^[6]、罗纳河口^[7]、泰晤士河口^[8]及Humber河口^[9]的行为是保守的。在黄河口, 枯水期时砷的行为是保守的, 但在丰水期在河口中部明显存在砷的迁移^[10,11]。但砷在法国的塞纳河口^[12]及Krka河口^[12]其行为是非保守的。

对于天然水体中砷、硒的分布, 国外研究较多,

收稿日期: 2008-01-10; 修订日期: 2008-03-15

基金项目: 国家重点基础研究规划(973)项目(2002CB412405); 国家自然科学基金项目(40876038, 40476036)

作者简介: 姚庆祯(1972~), 男, 博士后, 主要研究方向为海洋化学及生物地球化学, E-mail: qzhyao@ouc.edu.cn

而国内的研究较少,目前只见过对九龙江口^[1]、黄河口^[11]、珠江口^[13]的研究。本实验选择长江口及其邻近海域为研究区域,初步分析了不同层次水体及沉积物中砷、硒的含量及空间分布特征,探讨了长江口及邻近海域砷、硒的行为及来源。

1 材料与方法

1.1 调查水域

于2004-09-22~2004-10-07利用“海监47号”科学调查船在长江口海域(东经121.5°~124.0°,北纬29.3°~32.4°)的28个站位采集不同层次的水样,采样站位如图1。各层水样均采用5L Niskin Rosette采水器采集,样品采集后立即用已处理过的Satorius滤器和0.45 μm醋酸纤维膜(经稀HCl浸泡,Milli-Q水洗至中性)过滤。过滤后水样分装于洗净的聚乙烯瓶中,-20℃冷冻保存。表层沉积物(0~3cm)采用箱式采泥器采集于聚乙烯密封袋中冷冻保存,带回实验室后冷冻干燥,研磨后过80目筛。

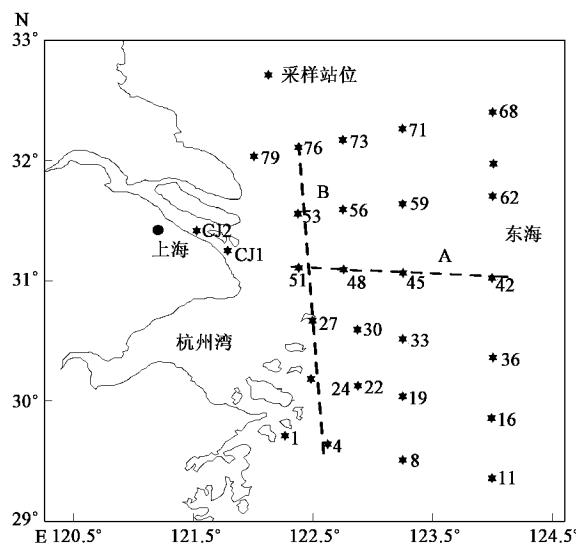


图1 长江口及其邻近海域采样站位

Fig.1 Sampling sites in the Yangtze Estuary and its adjacent areas

1.2 分析方法

溶解态砷、硒采用氢化物发生原子吸收光谱法测定(AAnalyst 800型原子吸收光谱仪,MHS 15氢化物发生器),硒的检出限为0.16 nmol·L⁻¹。砷的检出限为0.47 nmol·L⁻¹;2种元素的测定精密度均优于5%。

沉积物测定采用HNO₃、HClO₄、HF湿法消化,待沉积物完全溶解后用稀盐酸定容于原子吸收光谱仪上测定。

2 结果与分析

2.1 长江口及邻近海域砷、硒的含量

研究区域溶解砷、As(Ⅲ)含量的变化范围分别为13.5~25.2 nmol·L⁻¹、未检出~5.22 nmol·L⁻¹,平均值分别为17.9、1.76 nmol·L⁻¹;溶解砷以As(V)为主,As(Ⅲ)占总溶解砷的比例为0%~39.7%,平均比例为9.8%。溶解硒含量的变化范围较大,为1.50~5.70 nmol·L⁻¹,平均含量为3.35 nmol·L⁻¹。除长江口附近的51、48号站位浓度达到5.0 nmol·L⁻¹左右外,其它大部分站位溶解硒的浓度皆在3.0 nmol·L⁻¹左右。底沉积物砷、硒含量变化范围较大,分别为3.87~13.1 mg·kg⁻¹、0.067~0.23 mg·kg⁻¹。

长江口及邻近海域溶解硒的含量处于较高的水平,其含量高于南海(1.11 nmol·L⁻¹)^[14]、东海(1.08 nmol·L⁻¹)^[14]、渤海(0.47~2.47 nmol·L⁻¹)^[15]及大西洋(1.55~1.60 nmol·L⁻¹、0.53~1.95 nmol·L⁻¹)^[16,17]。长江口及邻近海域溶解砷的含量同世界上其它海区相比处于中等水平,其含量略高于大西洋[(15.7±1.3) nmol·L⁻¹]^[18]、太平洋(13.3 nmol·L⁻¹)等^[19],而与胶州湾(19.0 nmol·L⁻¹)^[20]、Loire Estuary(19.5 nmol·L⁻¹)^[21]含量相当;而低于珠江口(18.2~41.2 nmol·L⁻¹)^[13]。

2.2 长江口及邻近海域砷、硒的平面分布特征

本研究区域各站位盐度差异不大,盐度变化范围为20.9~26.9。从盐度的平面分布可明显看出长江冲淡水的影响(图2),盐度随沿岸距离的增加而逐渐增加,最高盐度出现在调查区域的东南部分,等盐线基本与海岸平行。大部分研究站位表、底层盐度差异不大。悬浮物含量为0.022~0.715 kg·m⁻³,其分布特征表现为表层低、底层高,最高含量出现在杭州湾口及长江口,其浓度由沿岸向海中部呈逐渐降低的趋势,等值线基本与海岸线平行。

长江口海域表、底层溶解砷的平面分布有明显的梯度(图2),最高值出现在长江口附近的51号和48号站,且表层含量明显高于底层;从长江口向东南方向溶解砷呈梯度递减,最低值出现在研究区域的东南部,大部分站位溶解砷表、底差异不大。长江口海域溶解硒的平面分布梯度不明显(图2),大部分研究站位浓度差异不大,基本在3.00 nmol·L⁻¹上下波动;高浓度区出现在长江口附近,最高浓度达到5.26 nmol·L⁻¹,且表层含量明显高于底层;由长江口向外浓度逐渐降低,最低浓度出现发生赤潮的海域,其浓度为1.25 nmol·L⁻¹显著低于其它站位。

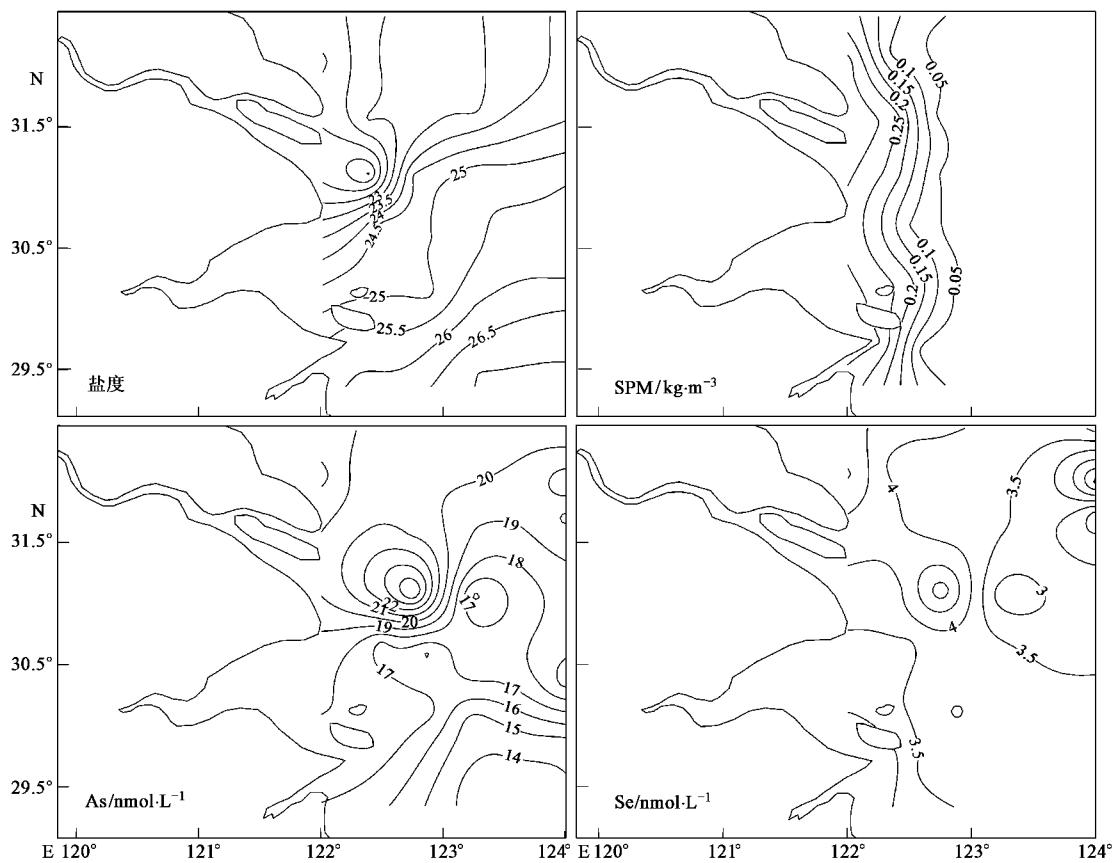


图 2 表层水体盐度、SPM、溶解态砷、硒的平面分布

Fig. 2 Horizontal distributions of salinity, SPM, As and Se at surface in the Yangtze Estuary

2.3 断面分布

对垂直于长江口和沿长江口方向的 2 条断面 A、B 结果进行分析(图 1), 以考察不同水团(长江冲淡水、台湾暖流及苏北沿岸流)对长江口砷、硒分布的影响。

断面 A 为沿着长江口方向, 以考察长江冲淡水的影响(图 3). 盐度随离岸距离的增加而逐渐增加, 51、48、45 号站分层比较明显, 底层的盐度明显高于表层. 悬浮颗粒物在浅水区分层比较明显, 而在深水区表、底分布均匀, 其含量较低(45 号、42 号站). 溶解砷、硒在浅水区分层比较明显, 最高值出现在 48 号站表层, 断面分布的总体趋势是浓度随离岸距离的增加而降低. As(Ⅲ) 的分层比较明显, 从表层到底层浓度逐渐升高, 最高含量出现在 45 号站的底层, 浓度达 $5.22 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 占无机砷的比例达到 27%.

断面 B 为垂直于长江口方向(图 4). 此断面盐度从北面的 76 号站到南面的 4 号站呈逐渐增加的趋势, 在断面南部的 25 号、1 号站位盐度出现分层,

底层盐度明显高于表层. 悬浮物分层比较明显, 底层含量明显高于表层, 最高值出现于 25 号站和 51 号站的底层, 浓度达 $0.84 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. 溶解砷、硒的分层比较明显, 表层含量明显高于底层, 且北面砷、硒的含量明显高于南面. 这种分布趋势与长江水的运动特征有关, 自春末至秋初, 尤其 7~8 月是长江淡水输入量($47.3 \times 10^3 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$)最大的时节, 由于受西南季风、台湾暖流的驱动和科氏力的影响, 长江冲淡水舌指向东北方向可达济州岛海域; 台湾暖流沿 40 m 等深线自南部楔入长江口底部. 低盐、高砷、高硒的长江冲淡水向东北方向运动, 造成北部 76 号站位盐度低, 溶解砷、硒含量高; 而高盐、低砷、低硒的台湾暖流从 4 号站附近的底部楔入, 造成南部盐度高, 溶解砷、硒含量低并出现明显的分层.

2.4 影响长江口及邻近海域溶解砷、硒分布的因素

长江口、杭州湾海域及浙江近海始终受 3 种性质各异的水团控制. ①长江冲淡水: 通常在长江口外以盐度 20~25 为界, 包括河口羽状锋内缘的高混浊区, 其影响范围随长江的外泄量而具有季节和年度

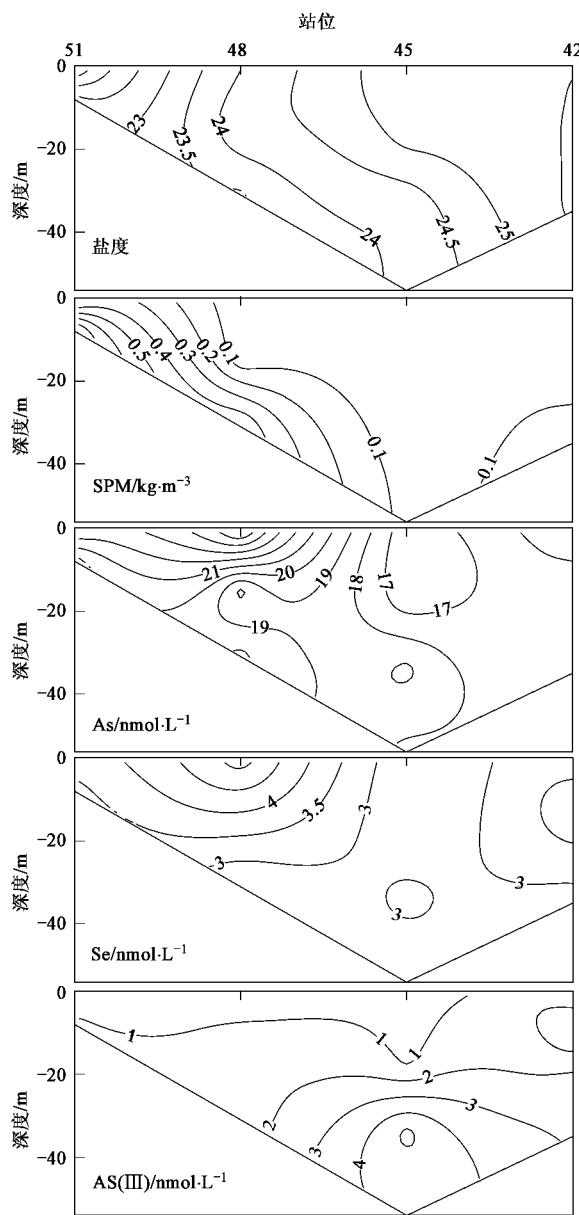


图3 断面A盐度、SPM、溶解砷、硒及As(Ⅲ)的分布

Fig.3 Vertical distributions of salinity, SPM, As, Se and As(Ⅲ) at section A

变化的特点;②黄海沿岸流:该流系从渤海绕过成山角沿江苏的岸线向南,中间与黄海中部的涡旋混合,流系的温度、盐度较低、含沙量较高;③黑潮如东海的分支(台湾暖流):它从台湾岛附近进入东海控制着陆架外缘地区,并沿水下深槽上溯至长江口,海水具有高温、高盐和低的含沙量特征^[22]。

水体中砷、硒的分布与水迁移十分相似,在长江冲淡水影响的区域(口门附近)溶解砷、硒的浓度较高,而受台湾暖流影响的区域(东南区域)水体溶解砷、硒的浓度较低。从盐度的平面分布可明显看出长江冲淡水和台湾暖流的影响(图2),从长江口向外

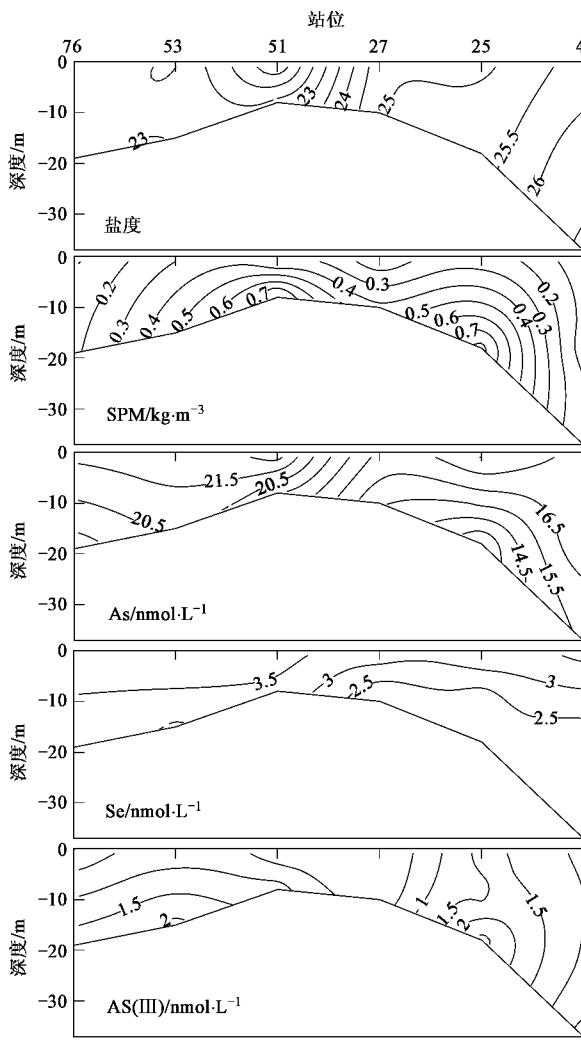


图4 断面B盐度、SPM、溶解砷、硒及As(Ⅲ)的分布

Fig.4 Vertical distributions of salinity, SPM, As, Se and As(Ⅲ) at section B

盐度逐渐降低,而在研究海区的东南部由于高盐的台湾暖流的影响,盐度向西北呈梯度降低。溶解砷与盐度呈较好的相关性(图5),浓度随盐度的增加而降低,其行为是保守的;而溶解硒明显发生了转移。

溶解硒的分布除了与水团迁移有关外,生物作用也会对其产生重要影响。前人的研究^[23,24]已证明水体中硒能够被浮游植物吸收,Wrench等^[23]报道在初级生产力较高的近岸水体中,Se(IV)能够被浮游植物大量吸收,Apte等^[24]及Hu等^[25]通过室内培养实验发现硒能够被浮游植物吸收。由于本次调查没有获得浮游生物的数据,所以采用文献资料作参考。Chen等^[26]报道,长江口叶绿素含量从长江口向外海陆架逐渐升高,最高含量出现在122.3°~122.5°E,31.0°~31.25°N,调查海区东北部的含量也较低;2004年9月溶解硒的分布趋势与叶绿素的分布趋

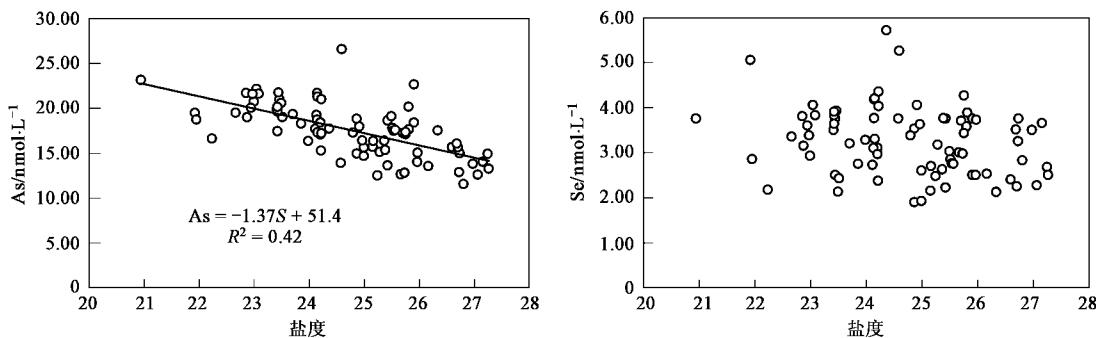


图 5 长江口海域溶解态砷、硒与盐度的关系

Fig. 5 Profiles of dissolved selenium and arsenic versus salinity in the Yangtze Estuary

势十分相似,尤其是赤潮发生区的溶解硒显著低于其它站位,浓度比其它站位约低1倍,说明长江口海域溶解硒的分布除与水团运动有关外,还与生物作用有直接关联;而赤潮发生区溶解砷与其它站位相差不大,说明生物对溶解砷的分布影响较小。

2.5 长江口及邻近海域颗粒态砷、硒的来源

表层沉积物中砷、硒含量差异较大,高浓度区分布在杭州湾口和长江口附近的25号、27号站位,其颗粒态砷、硒的含量分别为 $13.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。表层沉积物砷、硒最低含量出现在调查海区东部的42号站位($124.0^\circ\text{E}, 31.02^\circ\text{N}$),其颗粒态砷、硒的含量分别为 $4.21\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。 125.0°E 是长江口向东海输送沉物质的东部边界,再向外现代长江物质的输送对海底沉积物化学成分的影响显著减小^[27],向北影响到 32.0°N ,北部的沉积过程则主要为黄海沿岸流所控制。这种分布趋势与沉积物的迁移十分相似,长江河口水及其悬浮态和溶解态物质在向海排放的过程中都经历了一个被稀释的过程,经过稀释后的长江河口水入海后形成一股强大的冲淡水,称为长江冲淡水,稀释强度不大的最大浑浊带水在地转偏向力作用下会进入杭州湾。冬季长江冲淡水沿岸向南扩展,夏季冲出河口后不远即转向东北^[27,28]。在长江冲淡水作用下,长江泥沙沿东南方向出长江口,较粗部分沉积口外,形成水下三角洲,一部分较细的泥沙输移到杭州湾,最远到福建北部沿海。受长江冲淡水影响的地区沉积物中砷、硒含量高,长江口以外黄海沿岸流和黑潮分支影响的区域沉积物中砷、硒含量较低。

在长江口海域,不同流系控制区域沉积物中砷、硒浓度的差别在元素浓度用Al校正后更为突出,这里采用样品与长江悬浮物的相似性判据(DF)来描述陆架区痕量元素砷、硒的分布特点,即:

$$\text{DF} = \left[\frac{(M/\text{Al})_s}{(M/\text{Al})_c} - 1 \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中, $(M/\text{Al})_s$ 为陆架区沉积物元素(M)与Al的比值; $(M/\text{Al})_c$ 为长江悬浮物元素(M)与Al的比值。本研究采用黄石到南通5个站位的悬浮物样品作参比。在长江口外羽状锋控制的区域沉积物中砷、硒的DF值基本小于 $10\% \sim 20\%$ 。考虑到采样和分析的误差,可以认为这些沉积物基本上来自于长江的运输,与长江沉积物无异。然而,在黄海沿岸流与黑潮分支控制的区域,沉积物中砷、硒的 $\text{DF} > 30\%$,最高达到86%,表明这些地区沉积物中砷、硒是多源的,是陆源与海洋沉积物混合的产物。

3 结论

(1)长江口海域溶解砷、硒及沉积物中砷、硒的变化范围均较大,最高含量出现在长江口附近。长江口海域溶解砷的行为是保守的,而溶解硒明显发生了转移。生物作用对溶解硒的分布影响较大,而对溶解砷的影响不明显。

(2)底沉积物中砷、硒的分布清楚显示出长江携带的陆源物质在陆架区的运移;不同流系控制的地区沉积物中砷、硒的浓度是有差别的。

(3)长江口海域水体中的溶解砷、硒除来自于长江的输送外,底沉积物的释放及人为活动的影响也是其重要来源。

致谢:本研究的实验工作在华东师范大学河口海岸国家重点实验室完成,样品的野外采集工作是由海洋生物地球化学课题组的全体师生们辛勤劳动完成的,在此向他们表示感谢。

参考文献:

- [1] 胡明辉,刘道礼,杨逸萍.海洋中硒的双箱模式及地球化学特性[J].厦门大学学报(自然科学版),1988,27(1):93-97.

- [2] Cutter G A, Cutter L S. Behavior of antimony, arsenic, and selenium in the Atlantic Ocean [J]. *Marine Chemistry*, 1995, **49**: 295-306.
- [3] Measures C I. Behavior and speciation of dissolved selenium in estuarine water [J]. *Nature*, 1978, **273**: 293-295.
- [4] Takaganagi K, Wong G T F. Total selenium and selenium(IV) in the James River Estuary and Southern Chesapeake Bay [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1984, **18**: 113-119.
- [5] Hung J J, Shy C P. Speciation of dissolved selenium in the Kaoping River and Erhjen Rivers and Estuaries, Southwestern Taiwan [J]. *Estuaries*, 1995, **18**(1B): 234-240.
- [6] Froelich P N, Kaul L W, Byrd J T, et al. Arsenic, barium, geranium, tin, dimethylsulfide and nutrient biogeochemistry in Charlotte Harbor, a phosphorus-enriched estuary [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1985, **20**: 239-264.
- [7] Francoise E P, Garnier J M, Guan D M, et al. The conservative behavior of trace metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and As in the surface plume of stratified estuaries: example of the Rhone River (France) [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1996, **42**: 289-310.
- [8] Millward G E, Kitts H J, Ebdon L, et al. Arsenic species in the Humber Plume, U. K. [J]. *Continental Shelf Research*, 1997, **4**(17): 435-454.
- [9] Kitts H J. Arsenic biogeochemistry in the Humber estuary, U. K. [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1994, **39**: 157-172.
- [10] Huang W W, Martin J M, Seyler P, et al. Distribution and behaviour of arsenic in the Huanghe (Yellow River) estuary and Bohai Sea [J]. *Marine Chemistry*, 1988, **25**: 75-91.
- [11] Zhang J. Geochemistry of arsenic in the Huanghe (Yellow River) and its delta region-A review of available data [J]. *Aquatic Geochemistry*, 1996, **1**: 241-275.
- [12] Xia W, Zhang H, Tan J. Biogeochemical cycles of selenium in Atlantic water [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 1996, **8**(1): 120-126.
- [13] Yao Q Z, Zhang J, Qin X G, et al. The behavior of selenium and arsenic in the Zhujiang (Pearl River), South China Sea [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2006, **67**: 170-180.
- [14] 蒲家彬. 海洋环境样品中硒的测定[J]. *海洋环境科学*, 1990, **9**(3): 48-53.
- [15] Yao Q Z, Zhang J. The behavior of dissolved inorganic selenium in the Bohai Sea [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2005, **63**: 333-347.
- [16] Measures C J, Burton J D. The vertical distribution and oxidation states of selenium in the northeast Atlantic Ocean and their relationship to biological process [J]. *Earth Planet Science Letter*, 1980, **49**: 385-396.
- [17] Cutter G A, Cutter L S. Source and cycling of selenium in the western and equatorial Atlantic Ocean [J]. *Deep-Sea Research II*, 2001, **48**: 2917-2931.
- [18] Robberecht H, Van Griekert R. Selenium in environmental waters, Determination, Speciation and Concentration levels [J]. *Talanta*, 1982, **29**: 823-844.
- [19] Munksgaard N C, Parry D L. Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phases of north Australian coastal and estuarine seawater [J]. *Marine Chemistry*, 2001, **75** (3): 165-184.
- [20] 肖虹滨, 赵夕旦, 史致丽. 胶州湾中砷(V)还原初步研究[J]. *青岛海洋大学学报*, 1995, **25**(3): 338-342.
- [21] Seyler P, Martin J M. Distribution of arsenic and total dissolved arsenic in major French estuaries, Dependence on biogeochemical process and anthropogenic inputs [J]. *Marine Chemistry*, 1990, **29**: 277-294.
- [22] 张经. 中国主要河口的生物地球化学研究——化学物质的迁移与环境[M]. 北京: 海洋出版社, 1996. 146-159.
- [23] Wrench J J, Measures C. Temporal variations in dissolved selenium in a coastal ecosystem [J]. *Nature*, 1982, **293**: 413-433.
- [24] Apte S C, Howard A G. Arsenic, antimony and selenium speciation during a spring phytoplankton bloom in a closed experimental ecosystem [J]. *Marine Chemistry*, 1986, **20**: 119-130.
- [25] Hu M, Yang Y, Martin J M, et al. Preferential uptake of Se(IV) over Se(VI) and the production of dissolved organic Se by marine phytoplankton [J]. *Marine Environmental Research*, 1996, **44**(2): 225-231.
- [26] Chen J, Li D, Chen B, et al. The process of dynamic sedimentation in the Changjiang Estuary [J]. *Journal of Sea Research*, 1999, **41**: 120-140.
- [27] 崔茂常. 长江冲淡水转向研究[J]. *海洋与湖沼*, 1984, **15**(3): 222-229.
- [28] 袁耀初, 苏纪兰, 赵金三. 东中国海陆架环流的单层模式[J]. *海洋学报*, 1982, **4**(1): 1-11.