

长江及其河口区铬的形态*

黄华瑞 庞学忠

(中国科学院海洋研究所)

近年来,海水中痕量金属的形态引起了人们的重视,尤其对河口痕量金属的研究更为关注。江河及河口是污染物排放的重要渠道,而铬是海水中的重要污染物之一,由于各种理化环境的变化,它在河口区常常发生形态的转移,对生物毒性也产生了差异,因而引起了海洋化学家的兴趣。许多学者为此进行了研究,并取得了有意义的结论^[1,2,4-11]。

长江是我国最大的河流,沿岸有许多工业城市。黄浦江是其入海前的重要支流,上海市的工业废水和城市污水均由此流到河口区。为此我们试图研究铬在长江运移过程中不同形态的变化。

我国研究河口海域铬的论文甚少,作者曾进行了渤海湾海水中铬的研究^[2,9],吴瑜端(1978)对长江口海域底质和底层水中的 Cu, Cr, Hg 进行了研究^[1],然而对长江口水中铬的形态研究则未见报道。

一、方 法

1. 设站 1983 年 10 月在长江下游(南京以下)及河口区进行了调查。调查站位见图 1。

2. 采样 取表层水样藏入用混合酸 ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) 洗净的聚乙烯塑料桶中。水样在船上立即用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤。气溶胶在船首采用 KB-120 型空气采样泵取样^[9]。

3. 分析方法 水样用 Aliquat-336 萃取,无焰原子吸收分光光度法测定铬。颗粒铬和气溶胶用酸溶解后,直接用无焰原子吸收分光光度法测定^[9]。COD 采用 KMnO_4 法测定^[1]。

二、结果与讨论

长江下游及河口区表层海水中总铬、总溶解铬、颗粒铬、三价铬、六价铬、气溶胶中铬及有关水化学参数 $\text{S}\%$ 和 COD 分别列入表 1, 2, 3。表中

- Cr(T): 表示海水中总铬含量;
- Cr(S): 表示海水中总溶解铬含量;
- Cr(P): 表示海水中颗粒铬含量;
- Cr(VI): 表示海水中溶解态的六价铬含量;

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1046 号。

收稿日期: 1985 年 1 月 18 日。

1) 海洋污染调查暂行规范。国家海洋局编, 1979。

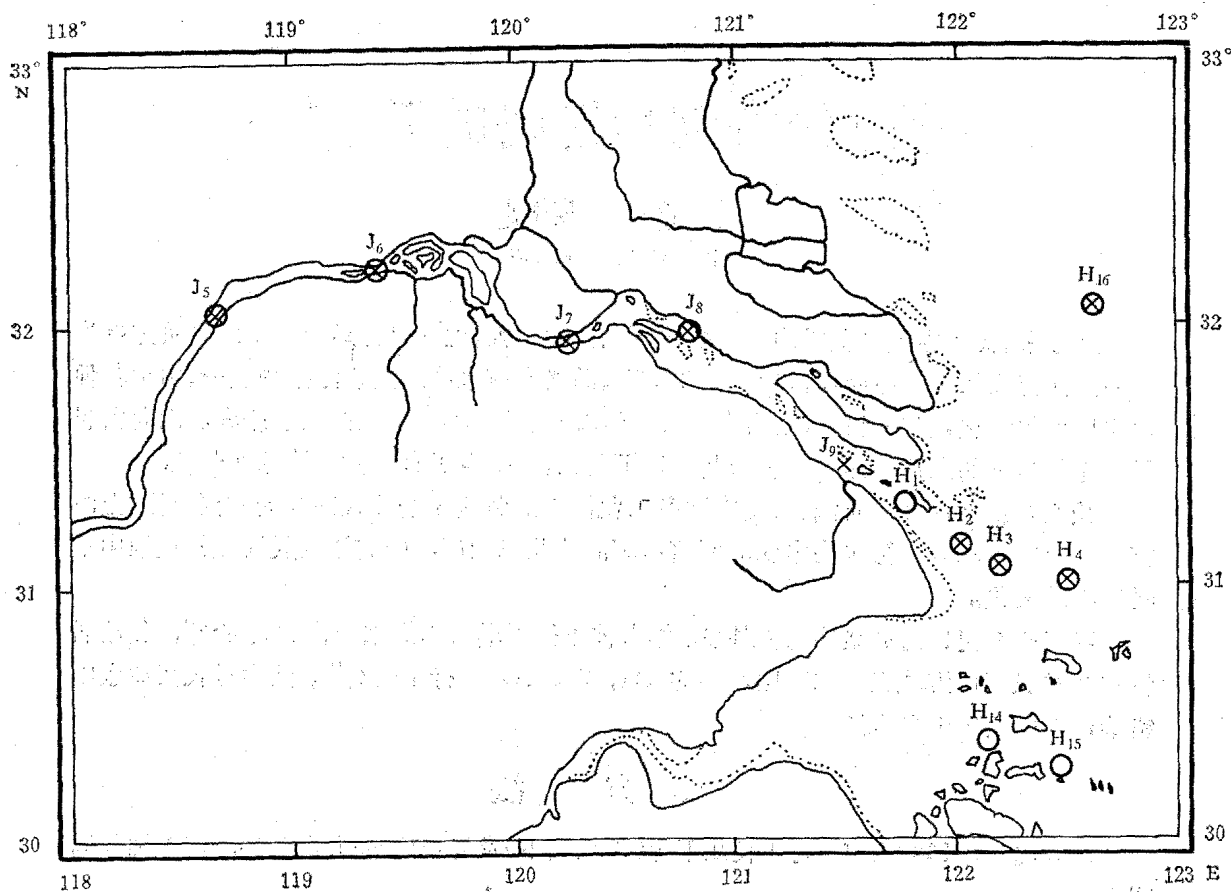


图1 长江及其河口区铬的调查站位图

×为气溶胶站位，○为水样站位

Cr(III): 表示海水中溶解态的三价铬含量。

表1 海水中不同形态铬的含量

站号	S‰	COD (mg/L)	Cr(T) ($\mu\text{g/L}$)	Cr(S) ($\mu\text{g/L}$)	Cr(P) ($\mu\text{g/L}$)	Cr(III) ($\mu\text{g/L}$)	Cr(VI) ($\mu\text{g/L}$)
J ₅	0.09	3.34	10.93	0.13	10.80	N. D.	0.13
J ₆	0.10	2.97	10.16	0.16	10.00	0.02	0.14
J ₇	0.12	3.38	9.65	0.13	9.50	N. D.	0.14
J ₈	0.11	2.70	9.36	0.16	9.20	0.01	0.15
H ₁	0.22	6.60	11.92	1.18	10.74	N. D.	1.18
H ₂	9.37	4.60	12.33	0.53	11.80	0.50	0.03
H ₃	12.70	2.53	8.62	0.42	8.20	0.35	0.07
H ₄	20.21	1.66	6.80	0.10	6.70	N. D.	0.10
H ₁₆	30.1	0.79	1.84	0.24	1.60	0.19	0.05
H ₁₄	12.51	2.97	12.50	0.15	11.90	0.06	0.09
H ₁₅	19.06	1.21	0.98	0.18	0.80	0.12	0.06

注: 1. N. D. 表示样品在检测限以下;

2. 表中盐度数据由刘明星同志测定。

表 2 不同形态铬对总铬和六价铬对总溶解铬的比率(%)

站 号	Cr(S)/Cr(T)	Cr(P)/Cr(T)	Cr(VI)/Cr(T)	Cr(III)/Cr(T)	Cr(VI)/Cr(S)
J ₅	1.19	98.8	1.19	0	100
J ₆	1.57	98.4	1.38	0.20	87.5
J ₇	1.35	98.4	1.45	0	108
J ₈	1.71	98.3	1.60	0.11	93.8
H ₁	9.90	90.1	9.90	0	100
H ₂	4.30	95.7	0.24	4.1	5.7
H ₃	4.87	95.1	0.81	4.1	16.7
H ₄	1.47	98.5	1.47	0	100
H ₁₆	13.0	87.0	2.72	10.3	20.8
H ₁₄	1.24	98.8	0.75	0.50	60.0
H ₁₅	18.4	81.6	6.12	12.2	33.3

表 3 气溶胶中铬的含量

站 号	采 样 时 间 (年·月·日)	铬含量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
J ₅	1983.10.15	0.097
J ₆	1983.10.12	0.121
J ₇	1983.10.11	0.039
J ₈	1983.10.10	0.084
J ₉	1983.10.10	0.108
H ₂	1983.10.21	0.060
H ₃	1983.10.21	0.063
H ₄	1983.10.21	0.059
H ₁₆	1983.10.25	0.037

1. 水中总铬

长江下游从南京(J₅)至黄浦江口(H₁)总铬含量在9—12 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间,江内平均含量为10.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。由于上海市工业废水和城市污水的排放,黄浦江水总铬含量较高。长江水流到黄浦江口时,因受黄浦江水的影响以及水动力作用使沉积物再悬浮,其总铬含量明显增加,从9.36 $\mu\text{g}/\text{L}$ 升至11.92 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。H₁₄站总铬含量较高是受钱塘江排水的影响。在河口区因受外海水的影响,总铬含量降低,在0.98—12.33 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间变化,平均为7.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

Cranston 等认为,哥伦比亚河总铬的增加可能是由于底沉积的再悬浮或河水中未检测的溶解铬的絮凝作用^[4]。这个结论在某种程度上与长江口的结果有相似之处。Troup 和 Bricker 指出,江水和海水混合时,金属元素能起许多反应,例如絮凝作用、沉积作用、吸附作用、解吸作用、共沉淀作用、矿物相互作用和生物过程^[10]。从上述结果看出,江水中总铬含量较高,而在河口区含量降低,说明在河口区的物理、化学条件下,铬有吸附、絮凝作用,并逐渐转入沉积物中。

2. 水中颗粒铬

颗粒铬的分布趋势与总铬相似。颗粒铬含量在 $0.8\text{--}11.8\mu\text{g/L}$ 之间,江内平均含量为 $10.1\mu\text{g/L}$,河口平均含量为 $6.8\mu\text{g/L}$ 。颗粒铬对总铬的平均比率为 96.4% ,江内比率在 98% 以上,颗粒铬的分布控制着水中铬的分布。江水中的颗粒铬随江水的搬运过程而逐渐沉降,因而含量逐渐降低,如图 2(a) 所示。

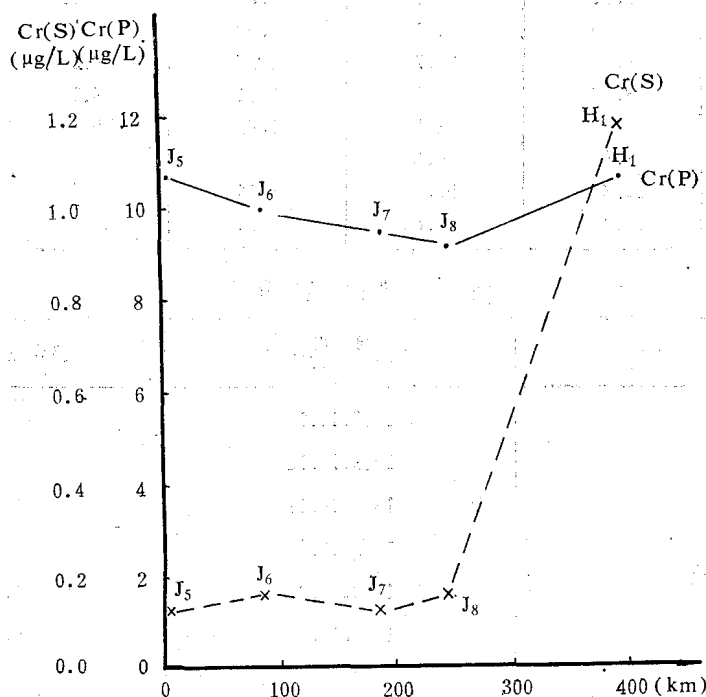


图 2(a) 长江颗粒铬、总溶解铬与江水运移距离的关系

H_2 站颗粒铬含量比河口的 H_1 站高,而且与总铬含量有一致性;由 H_1 站至 H_2 站,盐度从 0.2‰ 升至 9‰ , H_2 站颗粒铬含量达最高。因为许多 Cr(VI) 在河口被有机物还原到 Cr(III) ,并被悬浮物吸附,产生了铬形态的转移;同时到 H_2 站时水深变浅(水深由 12m 变为 9m),并在流与浪的作用下沉积物再悬浮,部分悬浮物又返回水体,因而使颗粒铬含量增加。水流继续向外海移动时,受外海水的稀释作用,盐度在 9‰ 以上而颗粒铬逐渐降低。如图 2(b) 所示,盐度在 9‰ 以下,颗粒铬含量随盐度增加而增加,至 H_2 站出现折点,说明有铬形态的转移;盐度在 9‰ 以上时则显示出外海海水的稀释作用。 Cr(P) 与 $S\text{‰}$ 的回归方程为:

$$\text{Cr(P)} = 15.19 - 0.448S\text{‰}$$

$$r = -0.975$$

上式说明 Cr(P) 与 $S\text{‰}$ 呈负相关的线性关系。

从总溶解铬的曲线也可看出,盐度在 9‰ 以下时,溶解铬含量随盐度增加而降低,所以在 H_2 站也相应出现折点,说明溶解铬向颗粒铬迁移。

从回归分析得出 COD 与 Cr(P) 的关系曲线,两者有较好的线性关系,呈正相关,见

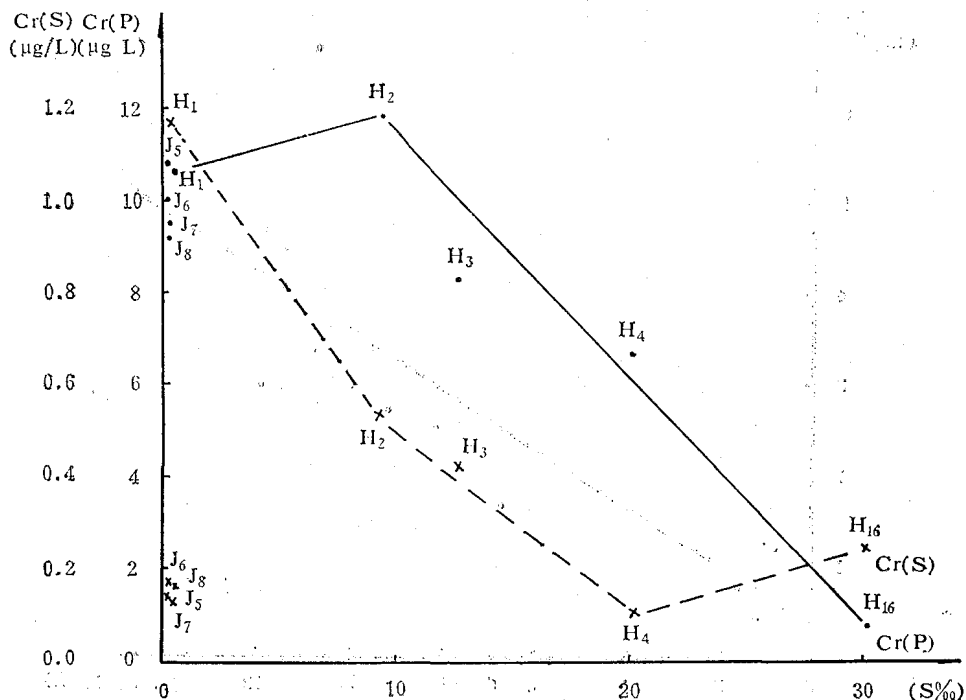


图 2(b) 长江及其河口区颗粒铬、总溶解铬和盐度的关系

图 3 所示。其方程式为：

$$\text{COD} = 0.312\text{Cr(P)} + 0.39$$

$$n = 11, r = 0.741$$

由上述得知,水中有机物增加时,颗粒铬含量也相应提高。这说明水中许多有机物使 Cr(VI) 还原到 Cr(III), 并吸附到颗粒物上, 因而使颗粒铬含量增高。尤其长江下游悬浮物含量较高, Cr(III) 被强烈吸附, 所以江中 Cr(III) 含量极低, 甚至在检测限以下, 而颗粒铬含量较高, 并在水移动过程中逐渐转入沉积物中。

Turekian 也认为从溶液中除铬, 颗粒物运载可能起重要作用^[12]。作者在渤海湾调查中也发现这种作用^[2,9]。吴瑜端认为长江口水体的 Cu, Cr, Hg 伴随水体中新生的无机、有机胶体, 在入海后由于水体盐度的增加而絮凝沉淀到海底^[1]。Cranston^[4] 从实验也得出, 江水和海水混合时形成颗粒物, 在盐度为 4.7‰ 时有最大的迁移。当盐度增加至 4.7‰ 以上时形成的颗粒物被海水稀释。此结果与上述讨论也很相似。

3. 水中六价铬

江水中 Cr(VI) 含量在 0.13—1.18 µg/L 之间, 一般在 0.14 µg/L 左右, 仅在黄浦江口达到最高。因此可以认为 Cr(VI) 的污染主要来自黄浦江, 并与上海市的排污明显相关。江水中 Cr(VI)/Cr(T) 的平均值为 3.35%, 而 Cr(VI)/Cr(S) 的平均值为 98.3%, Cr(VI) 在总铬中的比率虽不很高, 但在溶解态中则是最主要成分。说明水中铬仍处在热力学稳定状态。

在河口区 Cr(VI) 含量比较稳定, 在 0.03—0.1 µg/L 之间, 平均为 0.07 µg/L。Cr(VI)/

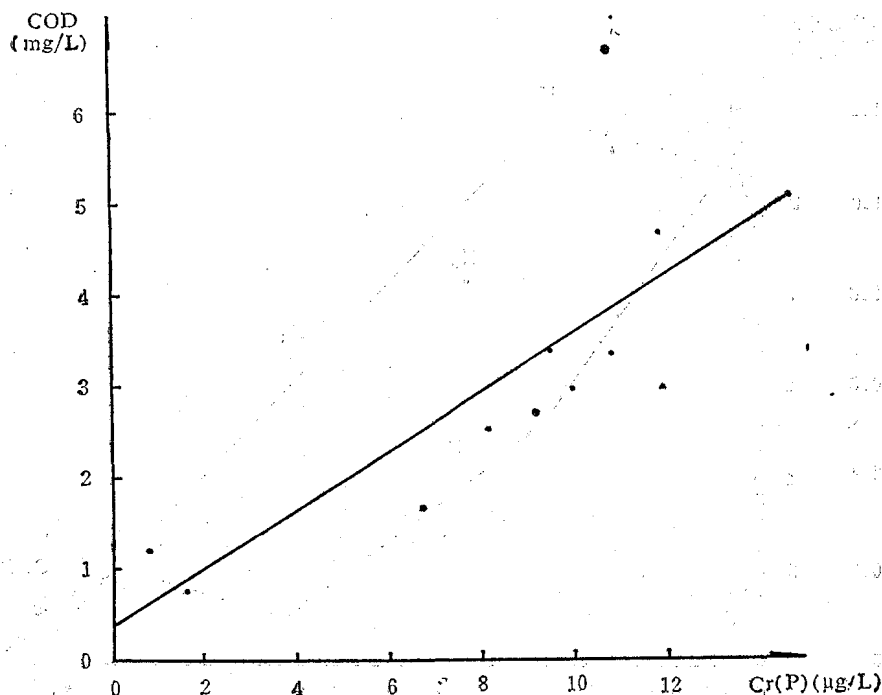


图3 COD 与 Cr(P) 的相关图

Cr(S) 的平均值为 25.9%，而 Cr(VI)/Cr(T) 的平均值仅为 0.99%。所以河口水体中 Cr(VI) 的含量比较低，而且变化不明显。但从表 1 看出，由于河口盐度的急剧变化，Cr(VI) 受到有机物的还原作用，大量转化为 Cr(III) 形态，而 Cr(III) 又很快被悬浮物吸附形成了颗粒铬。此现象在 H₁ 站至 H₂ 站表现甚为显著。

Cr(VI)/Cr(T) 与 Cr(P)/Cr(T) 的相关关系由回归分析得出下列方程，并见图 4。

$$\text{Cr(VI)/Cr(T)} = -0.334\text{Cr(P)/Cr(T)} + 34.11$$

$$n = 11, r = -0.669$$

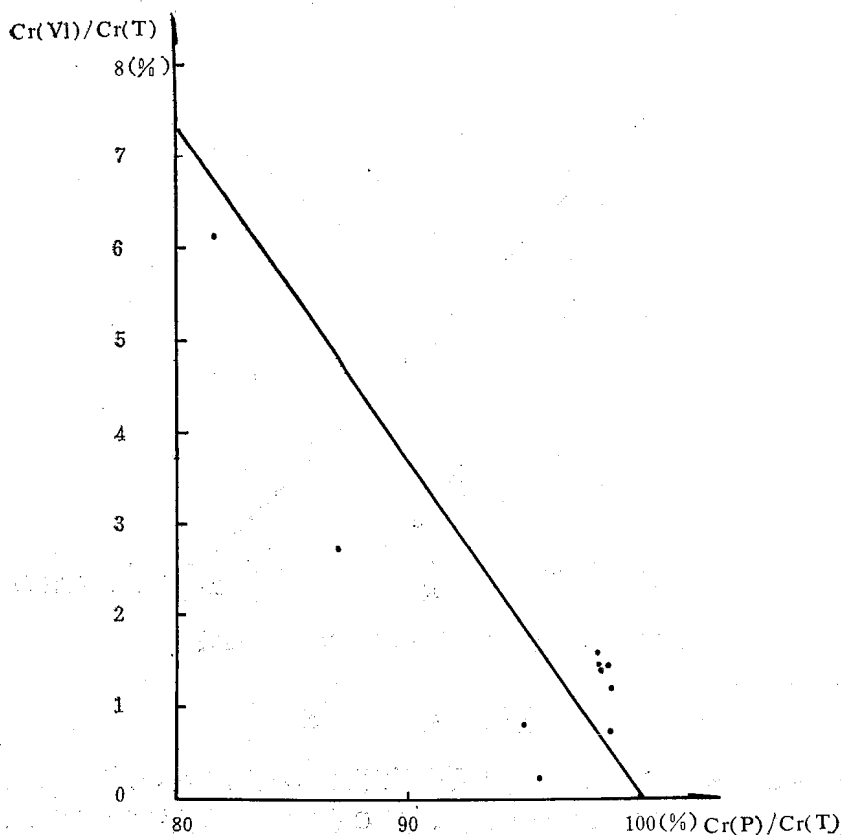
图 4 说明 Cr(VI)/Cr(T) 与 Cr(P)/Cr(T) 仍有较好的负相关关系。六价铬在总铬中比率高时颗粒铬在总铬中的比率就低，而六价铬在总铬中的比率低时则相反。此结果与前述讨论一致。

4. 水中三价铬

江水中三价铬含量极低，甚至在检测限以下。说明江水中含有大量悬浮物，大部分的三价铬被吸附并转入沉积，小部分随水流被携带入海。H₂ 站 Cr(III) 含量比 H₁ 站明显增加是因为在河口区六价铬被有机物还原至三价铬。因此由江水至河口，Cr(III)/Cr(T) 的平均比率从 0.05% 增至 2.8%，Cr(III)/Cr(S) 的平均比率也从 1.7% 增至 74.1%。

5. 水中总溶解铬

江水中总溶解铬的分布趋势与 Cr(VI) 的分布相似。从南京至南通段水中总溶解铬变化不大，约在 0.14 μg/L 左右，仅在黄浦江口含量显著上升，说明大量溶解铬来自黄浦

图4 $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(T)}$ 与 $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 的相关图

江。而河口区溶解铬的平均含量为 $0.27 \mu\text{g/L}$ 。如图 2(a) 所示。

从 $\text{Cr(S)}/\text{Cr(T)}$ 与 $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 的回归分析得出下列方程式：

$$\text{Cr(S)}/\text{Cr(T)} = -\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)} + 99.97$$

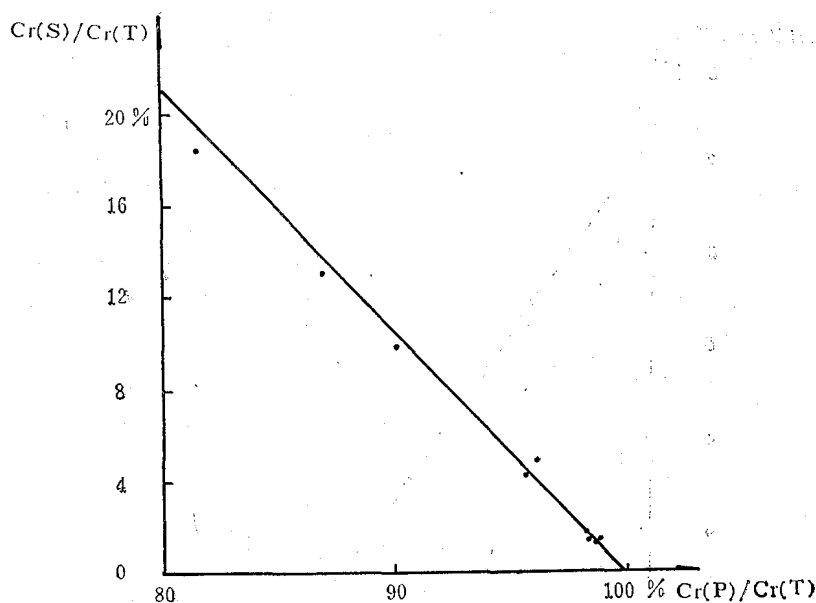
$$n = 11, \quad r = -1.00$$

由上式得知， $\text{Cr(S)}/\text{Cr(T)}$ 与 $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 呈极好的负相关关系，如图 5 所示。

由图 5 看出， $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 的比率大时， $\text{Cr(S)}/\text{Cr(T)}$ 的比率就小；而 $\text{Cr(S)}/\text{Cr(T)}$ 的比率大时， $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 的比率也就小。因此，如铬处在稳定条件下，没有絮凝沉降时，溶解铬的损失就将等于颗粒铬的增加。

6. 气溶胶中铬

从气溶胶的分析结果看出，不同地区气溶胶含量的高低与该地区工业对大气的污染有关。如 J₉ 站气溶胶含量较高，即因该站处在上海宝钢附近，由此显示出宝钢排污对大气的污染状况。河口区气溶胶含量随离岸距离的增加而降低，与污染源的距離相关。气溶胶在大气中自然漂浮，随风被携带到不同水域，并逐渐沉降到表层海水，因此它也影响表层海水铬的分布。

图5 $\text{Cr(S)}/\text{Cr(T)}$ 与 $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 的相关图

三、结 语

综上所述,江水中 $\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)}$ 平均比率为 0.05%, $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(T)}$ 平均比率为 3.35%, $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 平均比率为 96.6%, 而 $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(S)}$ 平均比率为 98.3%。故江水中颗粒铬为最主要的形态,六价铬含量较小,三价铬含量极少,六价铬是溶解铬中最主要的形态,所以处于热力学稳定状态。河口区海水中 $\text{Cr(III)}/\text{Cr(T)}$ 平均比率为 2.8%, $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(T)}$ 平均比率为 0.99%, $\text{Cr(P)}/\text{Cr(T)}$ 平均比率为 96.2%, 而 $\text{Cr(III)}/\text{Cr(S)}$ 平均比率为 74.1%。所以河口区海水中仍以颗粒铬为最主要形态,但三价铬比率有所升高,而六价铬含量较低;三价铬在溶解铬中的含量明显升高,因此三价铬成为溶解铬的主要形态。

河口区盐度在 0.2—9‰ 时,由于盐度剧烈变化,有机物还原六价铬至三价铬,铬的形态发生变化,并被悬浮物吸附和絮凝,致使颗粒铬增加。河口区盐度在 9‰ 以上时,颗粒铬受外海海水的影响而稀释扩散,并逐渐沉降到沉积物中。

参 考 文 献

- [1] 吴瑜瑞, 1978. 长江口海域有害重金属的转移机理. 海洋与湖沼 9(2): 168—182.
- [2] 黄华瑞、庞学忠, 1983. 渤海湾海水中铬的分布与转移. 海洋学报 5(2): 187—193.
- [3] Brewer, P. G. and D. W. Spencer, 1976. Minor element models in coastal waters. In: T. M. Church (Editor), Marine Chemistry in Coastal Environments. Am. Chem. Soc., Washington, DC, pp. 80—96.
- [4] Cranston, R. E. and J. W. Murry, 1980. Chromium species in the Columbia River and estuary. Limnol. Oceanogr. 25(6): 1104—1112.
- [5] Cranston, R. E., 1978. Dissolved chromium species in coastal waters. Current Research, Part A, Geol. Surv. Can., Paper 78-1A, pp. 337—339.
- [6] Cranston, R. E., 1983. Chromium in Cascadia Basin. northeast Pacific Ocean. Mar. Chem. 13(2):

- 109—126.
- [7] Elderfield, H., 1970. Chromium speciation in sea water. *Earth Planet. Sci. Lett.* 9(1): 10—16.
- [8] Fukai, R., 1967. Valency state of chromium in sea water. *Nature* 213 (5079): 901.
- [9] Huang Huarui (黄华瑞) and Pang Xuezhong(庞学忠), 1985. Chromium speciation in sea water of the Bohai Gulf. *Acta Oceanologica Sinica* 4(1): 52—63.
- [10] Troup, B. N. and O. P. Bricker, 1976. Processes affecting the transport of materials from continents to ocean. In: Church (Editor), *Marine Chemistry in the Coastal Environment*. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. pp. 133—151.
- [11] Tsunenobu, S., G. Shiori, Y. Hideo and N. Yasuharu, 1977. Spectrophotometric determination of chromium (III) and chromium (VI) in sea water. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 55(5): 429—40.
- [12] Turekian, K. K., 1977. The fate of metals in the oceans. *Geochim. cosmochim. Acta* 41(8): 1139—1144.

CHROMIUM SPECIATION IN CHANGJIANG RIVER AND ITS ESTUARINE REGION*

Huang Huarui and Pang Xuezhong

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

Total dissolved chromium, particulate chromium, hexavalent chromium and chromium of aerosols in the Changjiang River and its estuarine area have been determined by flameless atomic absorption spectrophotometry.

Investigation results indicate that content of total dissolved chromium is below 0.2 $\mu\text{g/L}$ in the lower reaches of the Changjiang River, reaching the highest 1.18 $\mu\text{g/L}$ in the estuary, and between 0.1 and 0.5 $\mu\text{g/L}$ in the estuarine region. Hexavalent chromium is the principal speciation in river water. Trivalent chromium is the dominant speciation in estuarine water. Content of total chromium in Changjiang River and estuary is between 0.98—12.3 $\mu\text{g/L}$. Ratio of particulate chromium to total chromium is over 80%, major ratio is more than 95%. So particulate chromium in Changjiang River and estuary have been considered the most principal speciation of existing chromium.

Under the physical and chemical condition of the estuary, hexavalent chromium in sea water is reduced to trivalent chromium by organic matter, and trivalent chromium is adsorbed by suspended matter, resulting in particulate chromium and transport of chromium speciation. Chromium content in aerosols also reflected the influence of pollution source, since chromium content in aerosols can affect chromium distribution in surface sea water.

* Contribution No. 1046 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.