

长江口水体中氮、磷含量及其化学耗氧量的分析

孟伟, 秦延文*, 郑丙辉, 富国, 李子成, 雷坤, 张雷

(中国环境科学研究院 河流与海岸带环境研究室, 北京 100012)

摘要: 以 2003 年 11 月份对长江口水体中氮、磷营养盐与化学耗氧量(COD)的调查为依据, 研究了长江口水域氮、磷营养盐的形态组成以及垂直、水平分布的特点。长江口水域 3 种溶解态无机氮中以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为主, 平均占到总溶解态氮(DIN)的 90% 以上。长江口海域中氮营养盐含量处于高水平, 67% 的站位达到或超过国家海水水质 4 类标准; 长江口海域中的磷以溶解态(TDP)为主, TDP 又以溶解态有机磷(DOP)为主。同时由于河口地区盐度的显著变化导致了不同形态氮、磷营养盐的分布格局。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 受陆源排放的影响形成了口内高、外围低的格局, 而 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 以及不同形态的磷酸盐均受到河口悬浮颗粒物浓度和盐度变化的影响, 而出现口内低、外围高的格局。此外, 长江口水体中 COD 含量严重超标, 空间分布特点是口内高、外围低。

关键词: 长江口; 氮; 磷; COD; 形态组成; 空间分布

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)06-0065-04

Analysis of Nitrogen, Phosphorus Nutrients and COD in Waters of Yangtze River Estuary

MENG Wei, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, FU Guo, LI Zi-cheng, LEI Kun, ZHANG Lei

(Estuarine and Coastal Environment Research Center, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: The characters of the morphological, vertical and spatial distribution of nitrogen and phosphate in the water of Changjiang Estuary were discussed, according to the survey conducted in November 2003. Among the dissolved inorganic nitrogen species, nitrate accounted for 90% in the water of Changjiang Estuary. The concentration of nitrogen nutrients in the Changjiang Estuary show higher level, and 67% of sampling stations attained or exceeded the forth standard level of seawater, according to the national standard of seawater quality. Most of total phosphate in the water of Changjiang Estuary is total dissolved phosphate (TDP), which primary composition is dissolved organic phosphate (DOP). The dramatic changes of salinity in the water of Changjiang Estuary lead to the different distribution characteristics of nutrients. The concentrations of nitrate are higher inside the estuary and lower outside the estuary due to its conservatism. On the contrast, ammonium and phosphate are influenced by the change of particle concentrations and salinity, which are higher outside the estuary and lower inside the estuary. Besides, the contents of COD in the water of Changjiang estuary are very high, and the spatial distribution characteristics are higher inside the estuary and lower outside the estuary.

Key words: nitrogen; phosphorus; COD; forms constitute; spatial distribution

长江三角洲是我国工农业发达、人口密集的重要经济区域, 尤其是上世纪 80 年代以来上海经济的腾飞给长江口海区的环境保护问题提出了新的课题。长江以及黄浦江等沿岸河流入海为长江口带来了大量的氮、磷等生源物质以及有机碳等化学耗氧物质, 这些物质的日益增多会带来赤潮等极为严重的环境问题^[1, 2]。因此, 了解长江口海域氮、磷等生源要素的形态组成、分布规律, 以及长江口海区的耗氧状况, 对于环境治理有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 调查范围

采样地区位于北纬 $30^{\circ}54' \sim 31^{\circ}34'$, 东经 $121^{\circ}40' \sim 122^{\circ}30'$ 范围之内, 共设 6 个取样点(图 1)。取样点从近岸海域(靠近黄浦江入海口的 A2 点, 以及

位于北支海域近岸的 A4 点)逐渐扩大到长江口外海域(A5, A7), 调查时间 2003 年 11 月。所有采样点分为表、中、底 3 层, 每隔 2 h 采样 1 次, 连续采样 12 h。

1.2 分析方法

水样采集后立即用 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 并加 H_2SO_4 (1 mol/L) 酸化保存。过滤水样的氮、磷生源要素分析方法参照海洋监测规范第四部分: 海水分析; 同时, 测定未过滤的水样中总氮(TN)和总磷(TP)的含量, TN 采用碱性过硫酸钾氧化-UV 法, TP 采用过硫酸钾氧化-磷钼兰光度法。

收稿日期: 2004-03-24; 修订日期: 2004-06-14

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB412409)

作者简介: 孟伟(1959~), 男, 研究员, 主要从事海洋生物地球化学方面的研究。

* 联系人

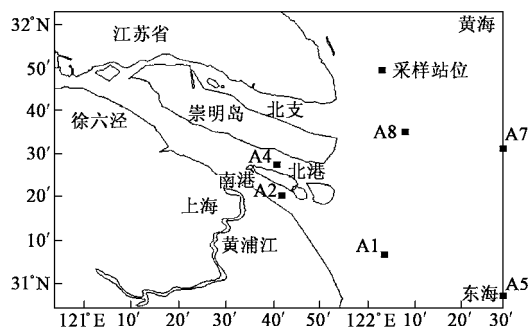


图 1 长江口采样站位图

Fig.1 Schematic map of sampling stations in the Changjiang Estuary

2 结果与讨论

2.1 氮营养盐

2.1.1 各种形态氮的含量

3 种溶解态无机氮 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$) 浓度之和即为溶解态无机氮 (DIN) 的浓度。所测长江口各站位的 DIN 浓度范围在 $0.17 \sim 0.54 \text{ mg/L}$, 平均为 0.24 mg/L 。所测 6 个站点中, 有 4 个站位的 DIN 达到或超出了国家海水水质 4 类标准, 由此可见长江口水域无机氮的含量严重超标。此外, 3 种溶解态无机氮中以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为主, 平均占到 DIN 的 90% 以上。表层、底层水体中 3 种无机氮的垂直变化规律不明显 (见图 2)。长江口水体中 TN 的含量在 $0.92 \sim 3.5 \text{ mg/L}$ 之间, 其中 DIN 含量在 TN 中所占的比例随空间分布不同而呈现规律性变化, 即 DIN/TN 比例从口内向口外近海逐渐递减。

2.1.2 各种形态氮的分布

图 2 是无机氮以及总氮的空间分布趋势。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的变化趋势是由长江口内向口外近海逐渐递减, 最高点出现在 A4 点, 紧邻黄浦江入海处。由于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 是氮的稳定存在形式, 具有不被悬浮颗粒物吸附或包裹的保守行为^[3], 因此长江口近岸 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 受陆源排放的影响而出现高值, 而到了长江口外围受海水稀释作用, 含量逐渐降低。而 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 是氮的还原态, 它的主要来源是沿岸径流输入以及悬浮颗粒物的释放。河口内部由于长江径流的输入, 水体中盐度比河口外围降低, 而高盐度区悬浮颗粒物对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的释放量加大, 因此 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的高值区分布在长江口外围。从这一点上可以看出, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 具有非保守性, 因此它的空间分布规律与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 相反。

2.2 磷营养盐

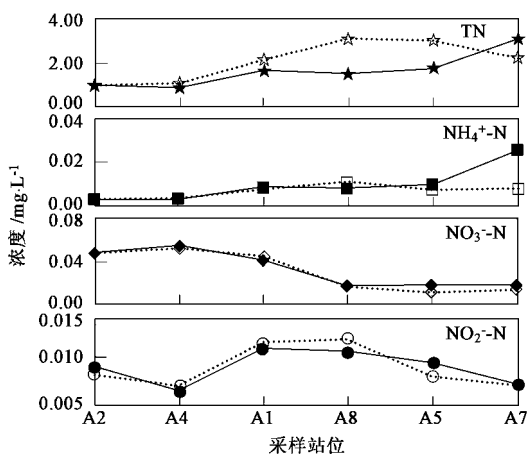


图 2 长江口水体中氮营养盐空间分布 (实线以及实心标记代表表层数据, 虚线和虚心标记代表底层数据)

Fig.2 The spatial distribution of nitrogen in the Changjiang Estuary (solid lines and solid symbols represent surface data, dashed lines and opened symbols represent bottom data)

2.2.1 各种形态磷的含量

活性磷酸盐 (PO_4^{3-}) 又可以看作水样中溶解态无机磷酸盐的主要组成成分, 同时过滤后的水样测定的总磷含量可以认为是总溶解态磷酸盐 (TDP) 的含量, 而水样中的总溶解态有机磷 (DOP) 则可以从 TDP 与 PO_4^{3-} 之差得到。未过滤的水样测定的 TP 浓度减去 TDP 后可得到总颗粒态磷酸盐 (TPP) 浓度。表 1 是长江口水域各形态磷酸盐的含量。从表 1 可知, 长江口水域 TP 、 TPP 是底层高于表层, 其中底层的 TP 是表层的 1.5 倍, 而底层的 TPP 是表层的 1.8 倍。其余形态的磷, 如 TDP 、 PO_4^{3-} 、 DOP 均是表层、底层含量相当。长江口海域水体中活性磷酸盐 (PO_4^{3-}) 平均含量为 0.013 mg/L , 达到了国家海水一类标准。而总磷的平均含量为 0.144 mg/L , 一般认为海水中总磷允许含量在 0.030 mg/L ^[4], 所测的长江口所有站点均超过了海水总磷的允许含量。尽管长江口海域水体中 PO_4^{3-} 含量适中, 但由于总磷含量较高, 因此长江口水域仍然存在磷超标的潜在危险。

表 2 为各形态磷在 TDP 、 TP 中所占的比例。从表 2 可知, TDP 中以 DOP 为主, 平均占到 86%, PO_4^{3-} 仅占到 TDP 的 14%。总磷中以溶解态居多, TDP 平均占 TP 的 63%, TPP 平均占到 37%, 这表明长江口海域中的磷以溶解态为主, 溶解态磷又以溶解态有机磷为主。

2.2.2 各种形态磷的分布

表 1 长江口海域各形态磷的含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 The concentrations of phosphorus fractions in waters of Yangtze River Estuary/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$					
磷酸盐形态	TP	TPP	TDP	PO_4^{3-}	DOP
表层	0.066 ~ 0.25	0 ~ 0.113	0.066 ~ 0.198	0.009 ~ 0.022	0.055 ~ 0.189
平均	0.142	0.062	0.129	0.016	0.113
底层	0.065 ~ 0.342	0.036 ~ 0.204	0.099 ~ 0.181	0.010 ~ 0.021	0.083 ~ 0.171
平均	0.211	0.109	0.126	0.015	0.111
总体	0.063 ~ 0.309	0.001 ~ 0.176	0.062 ~ 0.133	0.01 ~ 0.021	0.052 ~ 0.112
平均	0.144	0.043	0.101	0.013	0.088

表 2 水体中各形态磷占 TDP,TP 的比例/ %

Table 2 The proportion of phosphorus fractions to TDP and TP / %					
磷形态比例	TDP/ TP	TPP/ TP	PO_4^{3-} / TDP	DOP/ TDP	DOP/ TP
表层	55 ~ 93.8	6.2 ~ 45	4.6 ~ 16.8	83.2 ~ 95.4	46.2 ~ 83.8
平均	70.2	17.9	13.3	86.7	89.8
底层	40.4 ~ 74.3	25.7 ~ 59.6	5.4 ~ 16.2	83.8 ~ 94.6	34.4 ~ 63.3
平均	58.8	41.2	12.5	87.5	51.2
总体	43 ~ 98.4	1.6 ~ 57	11.4 ~ 16.2	83.8 ~ 88.6	36.3 ~ 82.5
平均	62.6	37.4	13.9	86.1	53.9

图 3 是长江口水域不同形态磷酸盐的空间分布图.从垂直分布上看, A2、A4 2 点的 PO_4^{3-} 表层、底层浓度近似, DOP 是表层略高于底层. 由于 DOP 是浮游植物分泌和浮游动物排泄的产物, 因此它的分布主要受生物活动的控制^[5, 6]. 由于这 2 点位于长江口内, 南、北支附近, 长江径流输入带来大量营养物质, 从而导致浮游生物大量繁殖, 因此表层 DOP 含量要高于底层. 长江口外围海域 A1、A8、A5、A7 点, DOP 浓度是底层高于表层, 而这一趋势越往长江口外越明显. 长江口外围水体交换频繁, 表层浮游生物代谢产生的富含有机磷的生物碎屑沉向水底, 在沉降过程中大部分被分解、破坏, 变成 DOP 而重新回到水体中, 从而导致底层的 DOP 要明显高于表层^[7]. 而 TPP 的垂直分布无论是长江口内还是口外, 始终是底层高于表层.

长江口水样中各形态磷的水平分布趋势均是自西向东, 由长江口内向口外近海逐渐降低, 其中以 TPP 的降幅最大. 海洋中磷的主要来源是河流输送^[8], TPP 与 TDP 在 TP 中所占的比例有一定的空间分布规律, 即长江口内到长江口外围, TPP 在 TP 中所占的比例逐渐下降, 而 TDP 的比例逐渐加大. 在长江口外近海的 A7 点, TDP 在 TP 中的比例已达到近 98 %. 造成这一分布规律的主要原因有 2 个: ①长江径流带来大量泥沙入海, 水体中的磷酸盐易于吸附于水体中悬浮颗粒物上; ②长江口内由于长江入海, 带来大量淡水, 导致河口内盐度低, 而河

口外盐度高, 高盐度区 TPP 易于解吸重新回到水体中, 成为 TDP.

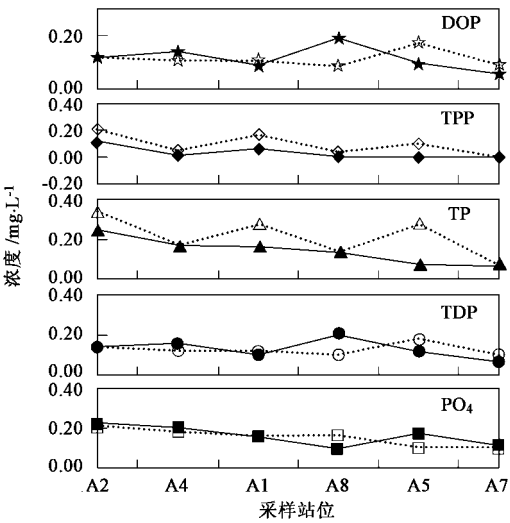


图 3 长江口水域中不同形态磷的分布 (实线以及实心标记代表表层数据, 虚线和虚心标记代表底层数据)
Fig.3 The distribution of phosphorus fractions in the water of Yangtze River Estuary (solid lines and solid symbols represent surface data, dashed lines and opened symbols represent bottom data)

2.3 化学耗氧量(COD)

长江入海输送的耗氧有机物质主要是有机碳、氮、磷、硫, 其中以有机碳为主^[1]. 本次长江口 COD 调查结果表明: 长江口水质溶解态 COD 平均含量为 6.59 mg/L . 参照国家海水水质标准, 本次调查的长

江口站位除了口外 A5、A7 点外,其余站位均超出了国家海水水质四类标准($\text{COD} \leq 5 \text{ mg/L}$).这说明人为合成的有机化合物和石油制品通过污水排放或交通工具的泄漏等人为因素导致长江口海域 COD 含量严重超标.

此外,从表层、底层海水 COD 的空间分布(图 4)可以看出,首先,长江口内以及靠近河口的区域(A2、A4、A1、A8),底层海水中的 COD 略高于表层海水;而相反河口外围近海中表层 COD 高于底层(如 A7).其次,表层、底层海水的 COD 的空间分布特点均是口内高、口外低.

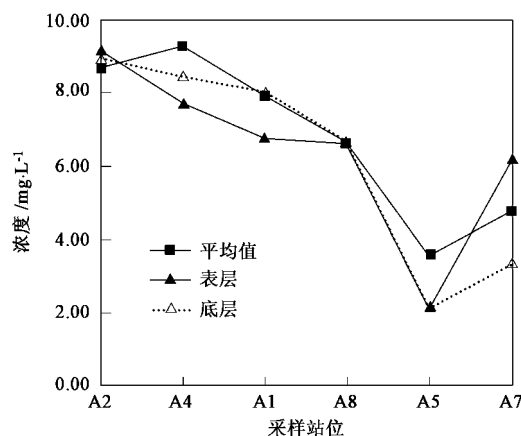


图 4 长江口水体 COD 空间分布

Fig. 4 The spatial distribution of COD in the water of Yangtze River Estuary

3 结论

(1) 长江口水域 3 溶解态无机氮中以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为主,平均占到 DIN 的 90 % 以上;表层、底层水体中 3 种无机氮的垂直变化规律不明显.长江口水域无机氮的含量严重超标,所测 6 个站位中,有 4 个站位的 DIN 达到或超出了国家海水水质 4 类标准.作为氮的稳定存在形式, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 具有不被悬浮颗粒物吸附或包裹的行为,受陆源排放的影响高值区出现在河口近岸点.而与之相反, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 具有非保守行为,盐度较高的河口外围近海由于颗粒物的解吸

而导致 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量的升高.

(2) 长江口海域中的磷以溶解态为主,溶解态磷又以 DOP 为主.由于 DOP 主要是浮游生物代谢的产物,因此可以说明 11 月份长江口水域浮游生物活动频繁.长江口水样各形态磷的水平分布趋势均是自西向东,由长江口内向口外近海逐渐降低,其中以 TPP 的降幅最大.长江口内到长江口外围,TPP 在 TP 中所占的比例逐渐下降,而 TDP 的比例却逐渐加大.造成这一现象的主要原因是磷酸盐具有受悬浮颗粒物吸附的非保守性行为.

(3) 长江口水域 COD 平均含量为 6.59 mg/L .本次调查发现有近 70 % 的站位超出了国家海水水质四类标准($\text{COD} \leq 5 \text{ mg/L}$),说明人为合成的有机化合物和石油制品通过污水排放或交通工具的泄漏等人为因素导致长江口海域 COD 含量严重超标^[9].

参考文献:

- [1] Fan A. Temporal and special variabilities of nutrients in the East China Sea and their implications as tracers for the related physical processes[A]. Second Sino- Russia Symposium of Oceanography, Dalian, China: 1992.
- [2] 刘新成,沈焕庭,黄清辉. 长江入河口区生源要素的浓度变化及通量估算[J]. 海洋与湖沼, 2002, 33(3): 332 ~ 340.
- [3] 樊安德. 长江河口及其临近海区的总化学历耗有机质与营养盐[J]. 东海海洋, 1995, 13(3-4): 15.
- [4] Entsch B, Boto K G, Sim R G, Wellington J T. Phosphorus and nitrogen in coral reef sediments[J]. Limnol. Oceanogr., 1983, 28: 465 ~ 476.
- [5] Pomeroy L, Smith E E. The Exchange of phosphate between estuaries water and sediments[J]. Limnol. Oceanogr., 1965, 10: 167 ~ 172.
- [6] George A J, Williams P M. Importance of DON and DOP to biological nutrient cycling[J]. Deep-Sea Res., 1985, 32: 223 ~ 235.
- [7] Pomeroy L, Smith E E. The exchange of phosphate between estuaries water and sediments[J]. Limnol. Oceanogr., 1965, 10: 167 ~ 172.
- [8] Froelich P N, Bender M L. The marine phosphorus cycle[J]. Amer. J. Sci., 1982, 82: 474 ~ 511.
- [9] 姚野梅. 长江口石油类污染状况调查[J]. 上海水产大学学报, 1995, 4(3): 225 ~ 230.