

辽东湾氮磷营养盐变化特征及潜在性富营养评价

曲丽梅^{1,2}, 姚德^{1,2,3}, 丛丕福^{2,4}

(1. 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 山东理工大学资源与环境学院, 淄博 255049; 4. 中国科学院遥感应用研究所遥感科学国家重点实验室, 北京 100101)

摘要: 根据 2002-06~2002-09 之间 4 个航次的调查资料, 阐述了辽东湾海域氮磷营养盐的时空变化特征, 并对氨氮 NH_4^+ -N、硝酸态氮 NO_3^- -N 和亚硝酸态氮 NO_2^- -N、磷酸盐 PO_4^{3-} -P 和 pH 及盐度进行了相关分析, 对海域进行了潜在性富营养化评价。结果表明: 该海域氮磷营养盐随月份和空间的不同呈现不同的变化规律, 近岸海域受径流影响较大, 海区中间则是海洋生物化学过程影响较大。N/P 值从 6 月初的 52.5 上升到 7 月初的 60.6, 在 9 月初又降到 39 左右, 都远大于 Redfield 值 16。氮磷营养盐和 pH 及盐度表现出不同的相关关系, 如在 6 月 NO_2^- -N 和 pH 的相关系数高达 0.93。4 个航次中辽东湾总氮值为 212.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, 磷酸盐值为 10.1 $\mu\text{g}/\text{L}$, N/P (原子比) 为 50.77, 潜在性富营养化评价结果为: 辽东湾在调查期间为磷限制中度营养盐区。

关键词: 辽东湾; 氮磷营养盐; 潜在性富营养化

中图分类号: X55; P734.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0263-05

Inorganic Nitrogen and Phosphate and Potential Eutrophication Assessment in Liaodong Bay

QU Lirmei^{1,2}, YAO De^{1,2,3}, CONG Pifu^{2,4}

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Institute of Resources and Environment, Shandong University of Technology, Zibo 255091, China; 4. State Key Laboratory of Remote Sensing Science, Institute of Remote Sensing Applications, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: On basis of field data measured during 4 cruises from June to September in 2002, variation feature of inorganic nitrogen and phosphate in Liaodong Bay was analyzed. Regression analyses of NH_4^+ -N, NO_3^- -N, NO_2^- -N and PO_4^{3-} -P versus pH as well as inorganic nitrogen and phosphate versus salinity were also conducted. Finally, potential eutrophication of Liaodong Bay was assessed. It is shown that inorganic nitrogen and phosphate in Liaodong Bay vary with different months and different locations. In coast areas inorganic nitrogen and phosphate are mainly affected by rivers, while in central areas of the bay, they are subject to marine biochemical process. Ratio of inorganic nitrogen to phosphate rises to 60.6 from 52.5 in early June, then drops to 39, all far above Redfield value 16. Inorganic nitrogen and phosphate versus pH as well as salinity show different correlation. For example, the correlation coefficient of NO_2^- -N and pH even reaches 0.93. During 4 cruises in Liaodong Bay the total inorganic nitrogen is 212.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, phosphate 10.1 $\mu\text{g}/\text{L}$, N/P 50.77. Potential eutrophication assessment indicates that during the survey period Liaodong Bay can be classified as a phosphate-limiting moderate-level nutrient area.

Key words: Liaodong Bay, inorganic nitrogen and phosphate nutrient, potential eutrophication

辽东湾位于渤海北部, 有辽河、双台子河、大凌河、小凌河、六股河等多条河流直接注入, 这些河流携带大量的营养盐(无机氮和活性磷酸盐), 使该海域营养丰富^[1]。营养盐的生物地球化学循环对浮游植物的繁殖和生长至关重要, 但营养盐如过多则会导致水体环境污染。近年来无机氮与活性磷酸盐已成渤海主要污染物质^[2]。根据渤海沿岸各省市环保局的统计, 1998 年渤海无机氮、磷酸盐的监测站位超标率分别达到 65.9% 和 20.0%。由于陆源污染物的不断增加, 使得辽东湾水质污染加重, 范围也不断扩大。因此进行辽东湾营养盐的研究对于评价辽东湾的环境质量、研究赤潮灾害、控制环境污染和保护

海洋生态环境等都具有重要意义。本文通过实际监测资料, 对辽东湾海域氮磷营养盐的时空变化及其和 pH、盐度的关系进行了分析, 并进行了潜在性富营养化评价。

1 材料与方法

1.1 样品采集

国家海洋环境监测中心在 2002-06~2002-09

收稿日期: 2004-12-21; 修訂日期: 2005-03-11

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2001AA636020); 教育部科学技术研究重点项目(205089)

作者简介: 曲丽梅(1973~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为海洋地球化学。

赤潮多发季节分别对辽东湾进行了4个航次的现场调查。

在由辽东湾东北河口海域到西南接近辽东湾边缘处的航线上布设采样站位进行采样。这些站位涵盖整个河口羽流扩散区(图1)。现场采样时间选择在晴空、无风的天气下进行,分别选在2002-06-01、2002-07-09、2002-09-05进行采样,另外为了同时满足赤潮监测的需要,在2002-09-06也进行了采样,但由于海上起风严重影响作业而中途返回。每个站位采表层水样(深度小于1m),采集后立即用0.45μm的Millipore滤膜进行现场减压过滤,保温箱内低温保存,运回实验室后立刻进行化学分析。

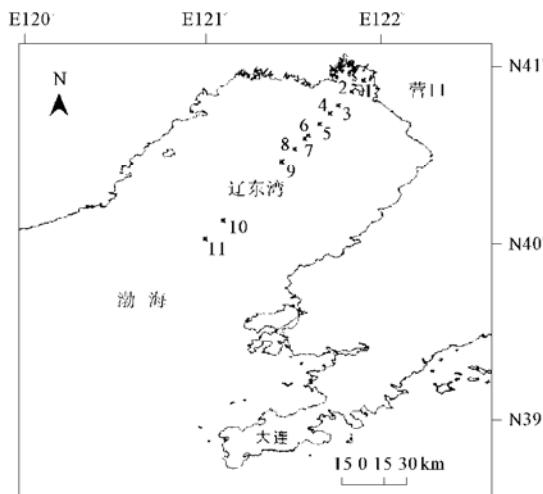


图1 2002-06~2002-09 辽东湾采样站位

Fig. 1 Sampling locations in Liaodong Bay from June to September in 2002

1.2 分析方法

NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N和 PO_4^{3-} -P依据《海洋监测规范》(HY003.4-91)进行检测,其中, NH_4^+ -N测定采用靛酚蓝分光光度法, NO_3^- -N测定采用镉柱还原比色法, NO_2^- -N测定采用萘乙二胺分光光度法,磷酸盐 PO_4^{3-} -P测定采用磷钼蓝分光光度法。总溶解无机氮(TIN)为前三者之和。

2 结果与讨论

2.1 营养盐变化特征分析

2.1.1 氮磷营养盐的时空变化

从这4个航次来看, NO_2^- -N浓度值从6月初开始逐渐升高; NH_4^+ -N浓度值也是一直增大,且增幅比较稳定,而 NO_3^- -N则有稍微降低的趋势,见图2。

TIN在7月份有所回落后又稍微升高,然后基

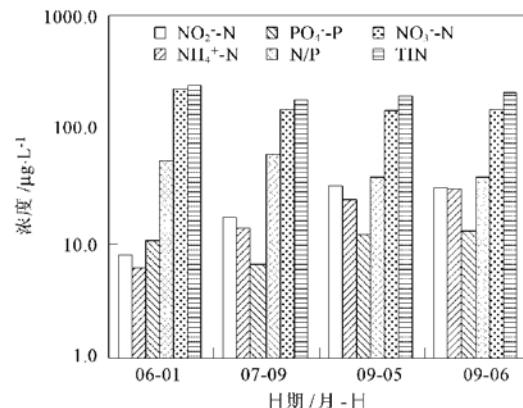


图2 2002-06~2002-09 辽东湾各项因子变化对数

Fig. 2 Logarithm variability of every factor in Liaodong Bay from June to September in 2002

本趋于稳定。 PO_4^{3-} -P的变化趋势与TIN基本一致,在7月份从6月初的 $10.5\mu\text{g}/\text{L}$ 降到 $6.6\mu\text{g}/\text{L}$,然后又升高到 $12\mu\text{g}/\text{L}$ 左右。水体中无机态氮的3种形式氮含量顺序分别为 NO_3^- -N> NO_2^- -N> NH_4^+ -N,3个月都保持一致。由于 NO_2^- -N是作为 NH_4^+ -N氧化或 NO_3^- -N还原的一种过渡形式,在海洋中这2种反应主要受生物的作用而活化,而本调查过程中 NO_2^- -N值一直较高,说明6~9月辽东湾生物活动非常旺盛,这也和石强等^[3]的研究结果一致。

N/P比值是考察营养盐结构的主要指标^[4]。Redfield^[5]研究发现一般大洋深层的N/P为16左右,与浮游植物元素组分的N/P大致相同,人们也注意到浮游植物的生长繁殖对无机氮和磷酸盐的摄取基本以这恒定的比例进行,因此把恒定的N/P比值16称为Redfield比值,作为研究生态环境中缺乏氮或磷的依据。辽东湾海区水中N/P比值从6月初的52.5上升到60.6,然后又降到39左右。6月到9月期间正是浮游植物生长和繁殖旺盛时期,要消耗大量的营养盐。由于辽东湾周围地表岩石圈及土壤圈中磷丰度偏低,加之近几十年来化肥用量剧增但氮肥过量而磷与钾肥不足,地表水把未被利用的过量氮肥汇入河水,导致氮盐在丰水期从河流径流得到大量补充,而磷酸盐从河流径流的补充有限,因此被消耗至很低值,从而导致N/P比值呈现较大值,7月出现N/P比值最大值,表明该季节正是浮游植物生长和繁殖最快时期。这种情况在台湾金门^[6]、莱州湾^[7]等其他海区也比较常见。

各项因子随站位的变化见图3。

由于营养盐的来源不同,其补充又与海洋环境

有关,因此在空间分布上存在差异^[8]. NH_4^+ -N 在 6 月和 7 月各站位间变化不大,航线中间站位稍有升高,而在 9 月略呈先低后高的趋势. NO_2^- -N 在 6 月和 7 月变化类似,都是在近岸值很高,向海区中间值逐渐降低. 9 月近岸较低,而向海区中部逐渐升高. NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的变化趋势接近,在 6 月和 7 月近岸值很高,向海区中间值逐渐降低. 总氮的变化和 NO_3^- -N, NO_2^- -N 趋势基本一致. 磷酸盐 PO_4^{3-} -P 在 6 月稍有波动,近岸值也较大,在 7 月和 9 月波动不大,和 NO_3^- -N, NO_2^- -N 的变化趋势比较一致. 这是

因为 6 月左右,近岸海域受河口径流影响很大,另外陆源污染物也携带大量营养盐入海,因此近岸的营养盐浓度要高于海区中部. 而在 9 月份由于温度升高,海区中部真光层光照充足,浮游植物活动旺盛,呼吸作用增强,另外浮游植物不断死亡导致残骸增多,在细菌的参与活动下,有机物不断进行分解,兼之水体混合相对充分,因此通过矿化作用补充的无机盐大量增加,导致海区中部的营养盐丰富,这说明在海区中部海洋生物化学过程影响要大,这与石强等^[3]调查分析结果较为一致.

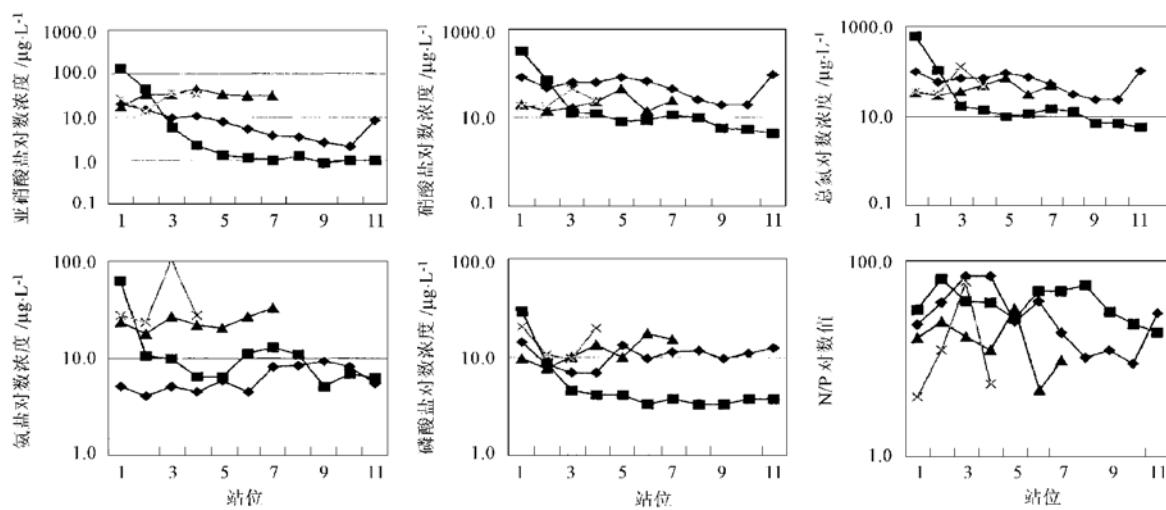


图 3 2002-06~2002-09 辽东湾各项因子随站位变化

Fig. 3 Variability of every factor with sampling sites in Liaodong Bay from June to September in 2002

2.1.2 营养盐和 pH 及盐度的相关分析

营养盐和 pH、盐度分布有密切关系. 2002-09-06 只采了 4 个样点,故不做分析. 只对余下 3d 各项因子和 pH 及盐度分别进行相关分析,结果见表 1,其中 r 为相关系数.

表 1 中相关系数为黑体的方程经 F 检验都显著,置信度为 95%. 由表 1 可以看出,在 6 月份 NO_2^- -N 和 pH 值正相关,相关系数高达 0.93,和盐度值负相关. 亚硝酸盐随 pH 增加而增加,随盐度增加而减少. 而氨盐恰好相反,和 pH 值负相关,和盐度值正相关,但相关性不如亚硝酸盐好. 氨盐随 pH 增加而减少,随盐度增加而增加. 这因为浮游植物进行光合作用,对各种形态无机氮的吸收以氨氮为优先^[9],同时消耗水中的 CO_2 导致 pH 值升高^[10]. 此外硝酸盐和总氮还和盐度呈现负相关关系,相关系数分别为 -0.68 和 -0.7. 这说明氮盐主要来自河流径流的输送,同时也说明低盐高营养盐的大陆沿

岸水与高盐低营养盐的外海水交错混合过程中,营养盐的浓度随着盐度的增加被稀释而降低. 在 7 月份,硝酸盐、氨盐和总氮都和 pH 表现出弱相关关系,但 N/P 比值和 pH 呈现明显的正相关关系,相关系数 0.84. 随浮游植物光合作用的增强,营养盐被不断消耗,但氮盐比磷酸盐更易于从陆地径流河流等得到补充,使磷酸盐相对减小,使海区逐渐呈现磷限制, N/P 值相对变大. 7 月各项化学因子和盐度之间都没有明显的相关关系. 在 9 月份,亚硝酸盐和 pH 呈现较弱正相关关系,氨盐则和盐度正相关;磷酸盐和盐度、pH 都表现正相关,相关系数分别为 0.77 和 0.83. 这说明磷酸盐的补充并非主要来自河流径流,而以有机物的分解矿化再生为主. 海底表层沉积物中的氮磷营养盐的向上输送是海水中营养盐尤其是磷补充的一个重要来源. 浮游植物的大量繁殖也使得相应产生很多浮游植物尸体,这些有机物的不断分解,从而形成磷酸盐的不断补充,导致磷酸盐

随 pH 增加而增加, 这就缩小了和氮盐的比例, 因此出现 N/P 比值和 pH、盐度分别呈现弱负相关关系

的现象.

2.2 潜在富营养化评价

表 1 各项因子和 pH 及盐度相关分析结果

Table 1 Result of regression analysis between every factor and pH as well as every factor and salinity

日期/月·日	因子	pH		因子	盐度	
		equation	r		equation	r
06-01	NO ₂ ⁻ -N	$y = 46.169x - 384.63$	0.93	NO ₂ ⁻ -N	$y = -3.5991x + 123.36$	-0.60
	NH ₄ ⁺ -N	$y = -10.692x + 97.209$	-0.63	NH ₄ ⁺ -N	$y = 1.1192x - 29.581$	0.55
	PO ₄ ³⁻ -P	$y = -1.5334x + 23.56$	-0.07	PO ₄ ³⁻ -P	$y = -0.3216x + 20.82$	-0.12
	N/P	$y = 28.068x - 214.58$	0.37	N/P	$y = -4.0277x + 153.18$	-0.44
	NO ₃ ⁻ -N	$y = 184.67x - 1343.6$	0.36	NO ₃ ⁻ -N	$y = -42.185x + 1578.6$	-0.68
07-09	TIN	$y = 220.15x - 1631$	0.42	TIN	$y = -44.665x + 1672.4$	-0.70
	NO ₂ ⁻ -N	$y = -6.875x + 57.519$	-0.09	NO ₂ ⁻ -N	$y = 1.5553x - 46.834$	0.24
	NH ₄ ⁺ -N	$y = 67.156x - 535.9$	0.50	NH ₄ ⁺ -N	$y = -1.8407x + 66.12$	-0.16
	PO ₄ ³⁻ -P	$y = -9.2187x + 78.555$	-0.42	PO ₄ ³⁻ -P	$y = -0.0509x + 5.4015$	-0.03
	N/P	$y = 201.99x - 1610.5$	0.84	N/P	$y = -5.784x + 207.96$	-0.29
09-05	NO ₃ ⁻ -N	$y = 419.53x - 3308.8$	0.53	NO ₃ ⁻ -N	$y = -22.314x + 790.07$	-0.33
	TIN	$y = 479.81x - 3787.2$	0.51	TIN	$y = -22.6x + 809.36$	-0.29
	NO ₂ ⁻ -N	$y = 206.25x - 1626.1$	0.52	NO ₂ ⁻ -N	$y = 4.1146x - 96.556$	0.39
	NH ₄ ⁺ -N	$y = 69.583x - 535.06$	0.28	NH ₄ ⁺ -N	$y = 4.6458x - 120.96$	0.71
	PO ₄ ³⁻ -P	$y = 134.17x - 1066.7$	0.77	PO ₄ ³⁻ -P	$y = 3.8083x - 107.17$	0.83
	N/P	$y = -145.57x + 1188.3$	-0.56	N/P	$y = -3.6555x + 132.35$	-0.53
	NO ₃ ⁻ -N	$y = 245.42x - 1827.6$	0.16	NO ₃ ⁻ -N	$y = 10.346x - 178.16$	0.25
	TIN	$y = 521.25x - 3988.8$	0.31	TIN	$y = 19.106x - 395.68$	0.43

海水中浮游植物一般都按 Redfield 比值来摄取营养盐, 必然有一部分氮(对磷限制水体而言)或磷(对氮限制水体而言)相对过剩. 如果根据传统的海水富营养化评价标准, 这部分过剩的营养盐将导致海区的营养化水平提高, 但实际上它们并不能被浮游植物利用, 并没有对实质性的富营养化作贡献. 传统评价富营养化的模式都未揭示出营养盐限制对富营养化的影响. 笔者采用郭卫东^[11]等提出的以氮、磷营养盐作为评价参数的新富营养化评价模式(表 2)对辽东湾进行评价.

盐值为 10.1 μg/L, N/P(原子比)为 50.77, 按营养分级评判应为磷限制中度营养区. 但由于这种评判方法是从海水中的营养盐情况来考虑, 没有反映浮游植物等有机物的活动状况, 反映的只是海水中营养盐的实际情况. 而营养盐和浮游植物生物量之间是一种相对动态变化关系, 此消彼长. 由于夏季是浮游植物生长和繁殖的旺季, 在 4~9 月之间是营养盐的消耗时期, 处于一年中的低谷. 辽东湾中度营养区的形成很可能是由于浮游植物大量繁殖和生长消耗了大量营养盐所致. 在 6 月辽东湾无机氮超过二类海区标准 200 μg/L 的站位有 73 %, 在 7 月无机氮超过二类海区标准的站位有 18 %, 在 9 月无机氮超过二类海区标准的站位有 29 %, 而磷酸盐却除了在 7 月离岸最近的第一个站位超过一类海区标准 15 μg/L 外, 其他都低于一类标准. 由此也可以看出整个海区磷限制特征还是比较明显的.

3 结论

(1) 从 2002-06~2002-09 的 4 个航次的结果看, 辽东湾氮磷营养盐随月份和离岸远近不同呈现不同的变化规律, 总体上近岸海域受河流陆地径流影响较大, 海区中间则主要受海洋生物化学过程影响. 此阶段辽东湾属于磷限制中营养区, 磷是浮游植

表 2 潜在性富营养化评价/μg·L⁻¹

Table 2 Potential eutrophication assessment standards/μg·L⁻¹

海区 等级	营养级	TIN	PO ₄ ³⁻ -P	N/P
I	贫营养	< 200	< 30	8~30
II	中度营养	200~300	30~45	8~30
III	富营养	> 300	> 45	8~30
IV _P	磷限制中度营养	200~300	> 30	
V _P	磷中等限制潜在性富营养	> 300		30~60
VI _P	磷限制潜在性富营养	> 300		> 60
IV _N	氮限制中度营养		30~45	< 8
V _N	氮中等限制潜在性富营养		> 45	4~8
VI _N	氮限制潜在性富营养		> 45	< 4

4 个航次中辽东湾总氮值为 212.0 μg/L, 磷酸

物生长繁殖的限制因素。

(2) 本文结果只是对辽东湾一个时间段营养盐的分析, 对辽东湾营养盐有必要进行各个季节连续多年的监测, 以准确全面地揭示营养盐的变化规律。

致谢: 本项工作得到了赵冬至研究员和张丰收高工的大力帮助, 谨致谢忱。

参考文献:

- [1] 蒋岳文, 陈淑梅, 关道明, 等. 辽河口营养盐要素的化学特征及其入海通量估算[J]. 海洋环境科学, 1995, **14**(4): 39~ 44.
- [2] 赵亮, 魏皓, 冯士笮. 渤海氮磷营养盐的循环和收支[J]. 环境科学, 2002, **23**(1): 78~ 81.
- [3] 石强, 陈江麟, 李崇德. 渤海硝酸盐氮和亚硝酸盐氮季节循环分析[J]. 海洋通报, 2001, **20**(6): 32~ 39.
- [4] 彭云辉, 孙丽华, 陈浩如, 等. 大亚湾海区营养盐的变化及富营养化研究[J]. 海洋通报, 2002, **21**(3): 44~ 48.
- [5] Redfield A C. The biological control of chemical factors in the environment[J]. Am. Sci., 1958, **46**: 561~ 600.
- [6] 郭卫东, 黄尚高. 台湾海峡西部营养盐变化特征. IV. 水系混合及浮游植物摄取对 N: Si: P 比值的影响[J]. 海洋学报, 1992, **14**(2): 53~ 62.
- [7] 万修全, 吴德星, 鲍献文, 等. 2000 年夏季莱州湾主要观测要素的分布特征[J]. 中国海洋大学学报, 2004, **34**(1): 7~ 13.
- [8] 蒋枚, 沈新强. 杭州湾及邻近水域叶绿素 a 与氮磷盐的关系[J]. 海洋渔业, 2004, **26**(1): 35~ 39.
- [9] 张晓萍. 厦门马銮湾水域无机氮的化学特征[J]. 台湾海峡, 2001, **20**(3): 319~ 322.
- [10] 王玉衡, 蒋国昌, 董恒霖. 春季浙江南部海区溶解氧、pH 值和营养盐分布特征及相互关系研究[J]. 海洋学报, 1990, **12**(5): 654~ 660.
- [11] 郭卫东, 章小明, 杨逸萍, 等. 中国近岸海域潜在性富营养化程度的评价[J]. 台湾海峡, 1998, **17**(1): 64~ 70