

长江下游氮、磷含量变化及其输送量的估计*

段水旺, 章申, 陈喜保, 张秀梅, 王立军, 晏维金(中国科学院地理研究所, 北京 100101)

摘要: 根据在1997和1998年内对长江干流大通站河水的3次采样分析, 结合该站1962~1990年的水质资料, 对长江下游 N、P 含量变化及其输送量进行研究. 总氮、总磷的平均含量分别为 $1.6 \sim 2.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.11 \sim 0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, N 以 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为主, 约占 76%, 其余主要为溶解有机氮和颗粒氮; P 以颗粒态为主, 占 95% 以上. 从 5.6 月到 8 月, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 含量是逐渐降低的, DON 含量有较大幅度的上升, PN、PP 及 TP 含量也有所增高. 与历史资料相比, 长江大通站溶解无机氮(DIN)和 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 含量还在不断上升, N、P 含量的上升与流域化肥施用量变化趋势一致. 1998 年夏季洪水期间, 约有 79.95 万 t N 和 8.36 万 t P 从大通站向下游输送, 其中 DIN 与生物有效磷(BAP)比值远高于浮游植物生长的 P 限制值.

关键词: 长江, 氮, 磷, 含量, 输送.

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)01-0053-04

Concentrations of Nitrogen and Phosphorus and Nutrient Transport to Estuary of the Yangtze River*

Duan Shuiwang, Zhang Shen, Chen Xibao, Zhang Xiumei, Wang Lijun, Yan Weijun(Institute of Geography, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: Based on the results of sample measurement of nutrient concentrations in the Yangtze River at Datong station in the year 1997 and 1998, combined with historical data of water quality, variations of nitrogen and phosphorus contents and the nutrient loads in the flood of 1998 were discussed. The mean concentration of total nitrogen (TN) were $1.6 \sim 2.2 \text{ mg/L}$, and $\text{NO}_3^- \text{-N}$ accounted for 76 percent and the other forms mainly were dissolved organic nitrogen (DON) and particle nitrogen (PN); mean content of total phosphorus (TP) was about $0.11 \sim 0.15 \text{ mg/L}$, more than 95 percent of which was in the form of partial phosphorus (PP). The concentration of $\text{NO}_3^- \text{-N}$ decreased from May to August, while those of DON, PN, PP and TP increased in the corresponding time. Compared with the historical data, the levels of dissolved inorganic nitrogen (DIN) and $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ increased partly due to application of chemical fertilizer in the basin. About 799.5 kiloton nitrogen and 83.6 kiloton phosphorus were transported to the low reach during the flood in the 1998. The ratio of DIN and biological active phosphorus far exceeded what the phytoplankton prefers.

Keywords: Yangtze River, nitrogen, phosphorus, concentration, transport.

长江 N、P 含量以及向河口的输送的研究对全球海陆相互作用计划(LOICZ)以及我国近海赤潮的控制有着重要的意义. 对 1962~1984 水文资料的分析^[1,2]以及 80 年代对河口多次监测^[3,4]表明, 长江干流溶解无机氮(Dissolvable Inorganic Nitrogen, DIN)在过去 30 年中一直呈上升趋势. 而在河流营养元素中颗粒态和溶解有机态可占到相当大的比例^[1,5], 于是有可能在相当程度上低估了 N、P 的实际含量及输送量.

本文总结 1997 年到 1998 年在长江下游 3 次

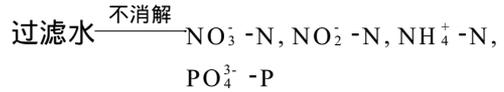
采样监测结果, 讨论了长江江水中 N、P 的各形态含量的变化, 包括溶解有机态和颗粒态, 并结合长江干流大通站 1962~1990 年的水质资料, 分析长江近年来 N、P 营养元素变化趋势, 最后粗略地估计了 1998 年夏季洪水期间大通站 N、P 向河口的输送量.

* 中国科学院重大基金资助课题(Supported by the Key Program of CAS): KZ2952-J1-006
作者简介: 段水旺(1971~), 男, 安徽安庆人, 博士生, 主要研究方向为环境地球化学.
收稿日期: 1999-03-17

1 样品的采集及分析

采样地点大通水文站位于长江下游安徽省贵池市境内。样品分别于1997-05-28~29、1998-06-15和1998-08-19各采集1次。第1、2次在枯水期到丰水期初期,第3次在1998年洪水的第5次洪峰到第6次洪峰之间。样品是在左、中、右3条监测垂线上分上、中、下3层采取的。采样后立即用 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤。滤水和原水均盛装于聚乙烯塑料瓶中,次日送往实验室进行分析。

氮、磷分析的流程如(1)所示。TN、TP、溶解态氮(Dissolved Nitrogen, DN)和溶解态磷(Dissolved Phosphorus, DP)用过硫酸钾氧化紫外分光光度法测定^[6]。生物活性磷(Biological Active Phosphorus, BAP)用 0.1mol/L 的NaOH提取法测定^[7]。 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N和 PO_4^{3-} -P测定方法分别为紫外分光光度法、N-乙二胺盐酸盐分光光度法、水杨酸分光光度法和钼锑钒分光光度法^[6]。颗粒氮(Particle Nitrogen, PN)、颗粒态磷(Particle Phosphorus, PP)、溶解有机氮(Dissolved Organic Nitrogen, DON)、溶解有机磷(Dissolved Organic Phosphorus, DOP)是用差减法算出。



$$\text{PN} = \text{TN} - \text{DN}$$

$$\text{PP} = \text{TP} - \text{DP}$$

$$\text{DON} = \text{DN} - \text{NO}_3^- \text{-N} - \text{NO}_2^- \text{-N} - \text{NH}_4^+ \text{-N}$$

$$\text{DOP} = \text{DP} - \text{PO}_4^{3-} \text{-P} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 3次样品N、P含量监测结果

表1列出了各次水样N、P的平均含量。从监测结果可见,长江大通站近年来TN的含量范围在 $1.6 \sim 2.2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,以1997-05月最高,1998-08月次之,1998-06月最低。TN中 NO_3^- -N为主要形态,约占TN的50%~90%, NO_3^- -N含量随流量的增加而逐渐降低,从1997-05到1998-08洪水期其含量下降了1倍。 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N都处于较低的水平,前者含量为 $0.009 \sim 0.035\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,后者在 $0.003\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右变化,二者所占的比例分别在2%和0.2%之下。DON在洪水前后变化较大,从洪水前的 $0.1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右增加到洪水期间的 $0.686\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,上升幅度达6倍之多,因而DON在洪水期可占TN的36%以上,而在洪水前仅占6%左右。PN随着流量的增大是逐渐增高的,从1997-05月的 $0.105\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到1998-08的 $0.198\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在TN中所占的比例为4%~10%。

表1 长江大通站1997~1998年期间3次水样中氮、磷的平均含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

年份	N 形态						P 形态					流量 $/\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	TN	NO_3^- -N	NH_4^+ -N	NO_2^- -N	DON	PN	TP	PO_4^{3-} -P	DOP	PP	BAP	
1997-05	2.22	1.98	0.035	0.003	0.096	0.105	0.117					33000
1998-06	1.63	1.36	0.009	0.002	0.100	0.152	0.115	检测限下	检测限下	0.115	0.021	33300
1998-08	1.89	0.99	0.026	0.003	0.686	0.191	0.198	0.018	检测限下	0.180	0.021	57200

TP含量变化幅度不大,为 $0.11 \sim 0.20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与氮相反,PP在TP中占很高的比例,而DP含量所占比例较小。在1998-06样品中,DP未检测出,P主要以PP存在;8月份洪水期间DP含量较高($0.018\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),所占比例达10%以上。并且DP主要为无机态的 PO_4^{3-} -P,DOP

在检测限之下。在洪水期间,PP、TP与PN相似,含量都较高。BAP是指易被生物直接利用的那部分P,它包括全部的DP和部分TP,其含量为 $0.021\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,没有明显变化。

氮、磷元素各形态的变化特征与其转化及流失机制是密切相关的。 NO_3^- -N是N的稳定

形态,易从土壤淋失到地下水中,洪水期间,河水主要来自 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 含量较低的地表径流,故河水中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 被“稀释”而含量降低。地表径流增大同时加强对地表的侵蚀,携走大量的表土颗粒及其他有机物质进入河流,导致洪水期间 PN、PP 及 DON 含量的增加。另外,夏季河流生物活动增加,水生植物可吸收 DIN 并将其转化为有机氮,这也可能是导致 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 含量降低而 DON 含量上升的部分原因。

2.2 长江大通站氮、磷含量变化趋势

图1为长江大通站1962~1998年 N、P 含量以及长江流域化学 N 肥、P 肥年施用量图。从图1可以看出,长江大通站 DIN 的含量,无论是年平均值还是最大值、最小值,自60年代来都处于上升趋势。80年代前上升比较缓慢,80年代后上升速度明显加快。因 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 在 DIN 中占很大比例,它的上升趋势与 DIN 一致。从本文水样分析结果来看,长江下游 DIN 尤其是 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 含量的上升的趋势近年来并没有改变。流域农田无机氮肥施用和流失以及生活污水的排放,被认为是影响长江 DIN 含量的主要因素^[1-4]。从图1可以看出,长江流域1962~1998年间无机氮肥年施用量与大通站 DIN 年输送量变化趋势的类似,这进一步证明了流域化肥施用对长江 DIN 含量的重要影响。

1967~1984年间 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 含量的变化幅度较大,最低值都接近零,但最大值和平均值也呈较明显上升趋势。1998年的2次监测结果平均值稍接近80年代的年均含量。 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 含量与长江流域磷肥施用量都呈上升趋势表明流域磷肥施用对长江干流 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 含量也有一定影响。

2.3 营养元素向河口的输送的估计

在营养元素年输送中,河流丰水期尤其是洪水期间的输送量往往占有很高比例。长江丰水期(5~10月)N、P 的输送量分别占到79.5%和87.6%^[1]。1998年夏季长江中下游经历了历史上罕见的高水位洪水,自06-25~08底,共历经了8次洪峰,这次洪水期 N、P 输送的研究有较为重要的意义。N、P 输送量可用以下公式估算:

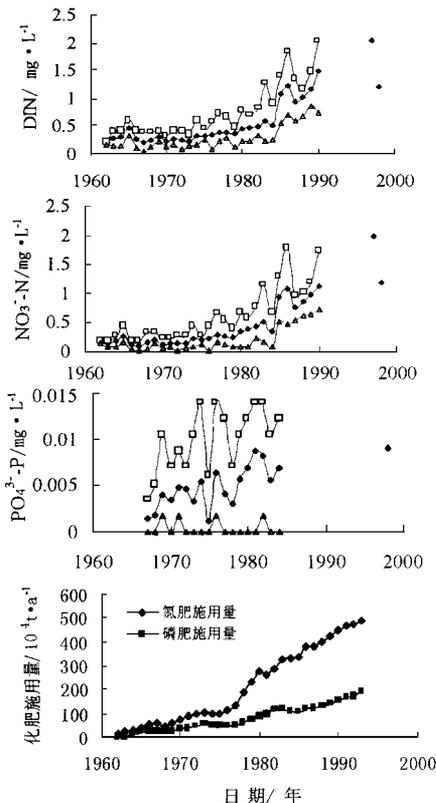


图1 长江大通站1962~1998年氮、磷含量变化趋势 (方格点、三角形点和菱形点分别为水文文献中各年营养元素含量的最大值、最小值和平均值)

$$L(j) = \sum C_i(j) Q_i \Delta t_i$$

其中, $L(j)$ 为 j 组分的输送量, $C_i(j)$ 、 Q_i 和 Δt_i 分别为 j 组分第 i 次监测的含量, 以及当时的流量和时间间隔。

若粗略地将1998-06-19采样的流量及监测的营养元素的含量看作是洪水期的平均值,洪水期定为65d,则根据以上公式可估计该次洪水期间长江大通站以上流域向河口营养元素的输送量(表2)。从表2可以看出,在1998年夏季洪水期大约2个月时间中,共有N79.95万t和P8.36万t从大通站向下游输送。N的输送中,DIN占42.92万t,为1980~1990年DIN平均年输送量76.70万t的56%左右。这次洪水中DON在TN中有较高的比例,仅次于 $\text{NO}_3^- \text{-N}$,占36%之多,PN也能占10%左右,二者几乎占到TN输送量的一半,所以在洪水期尤其是

1998年夏天的大洪水中,若向过去那样只对溶解 DIN 进行监测,则大约有近一半的氮被忽略,导致对 TN 输送量的估计大大偏低。P 主要呈 PP 进行输送,所占比例接近90%; PO_4^{3-} -P

为0.409万 t,仅占 TP 的12.7%。同样要计算河流 P 的输送量,只对 PO_4^{3-} -P 进行监测是远远不够的。

该次洪水中, TN 与 TP 输送量之比

表2 1998年洪水期间长江大通站氮、磷营养元素输送通量的估计

形态	NO_2^- -N	NH_4^+ -N	NO_3^- -N	DON	PN	TN	PO_4^{3-} -P	DP	PP	TP
含量/ $mg \cdot L^{-1}$	0.003	0.026	0.988	0.686	0.191	1.893	0.018	0.018	0.180	0.198
输送量 $\times 10^4/t$	0.11	1.08	41.73	28.97	8.07	79.95	0.76	0.76	7.60	8.36
1980~1990平均年 输送量 $\times 10^4/t$	0.79	11.98	63.93				0.69			

29.5(原子比),但 DIN/PO_4^{3-} -P 为125,根据大通站历史水质资料算得 DIN/PO_4^{3-} -P 原子比也为130。若考虑 P 的生物有效性,则 P 可用 BAP 代替。该次洪水中 BAP 仅占 TP 的10.5%,为0.88万 t,由此可计算出 DIN 与 BAP 之比为108。总之,长江 DIN/PO_4^{3-} -P 和 DIN/BAP 都远高于海洋生物最佳吸收比例(Redfield 比值)15,远超过浮游生物生长的 P 限制值22。这与长江口及临近海域中 P 可能是生物生命活动的主要限制因素的结论是一致的^[8]。

3 结论

(1)长江大通站 TN、TP 含量分别为1.6~2.2 $mg \cdot L^{-1}$ 和0.11~0.15 $mg \cdot L^{-1}$,前者主要是以 NO_3^- -N 为主, DON 和 PN 也有较高的含量, NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 含量较低;后者主要以 PP 形态存在。从5、6月到8月洪水期, NO_3^- -N 含量逐渐降低, DON 含量有较大幅度的上升, PN、PP 及 TP 含量也有所增高。N、P 形态的变化与其转化、流失机制相关。

(2)长江干流大通站近几年 DIN 和 PO_4^{3-} -P 含量还在不断上升,营养元素含量的上升与流域农业的施肥活动有很大关系。

(3)1998年夏季约2个月时间里,约有79.95万 tN 和8.36万 tP 从大通站向下游输送, N 有近一半为 DON 或 PN, P 则有近90%以 PP 输送。DIN 与 BAP 比值远高于浮游植物生长 P 限制值,这与长江口及临近海域中 P 可能是生物生命活动的主要限制因素的结论是一致的。

参考文献

- 1 王明远,赵桂久,章申.长江碳、氮、磷、硫输送量的研究,化学元素水环境背景值研究.北京:测绘出版社,1989. 121~131
- 2 陈静生,关文荣,夏星辉等.长江干流近三十年来水质变化探析.环境化学,1998,17(1):8~13
- 3 顾烘堪等.长江口附近氮的地球化学, I .长江口附近海水中的硝酸盐.山东海洋学院学报,1981,11(4):37~46
- 4 Zhang Jing et al. Chemical trend of national rivers in China: Huanghe and Changjiang. AMBIO, 1995, 24: 274~278
- 5 Meybeck M. Carbon, Nitrogen and Phosphorus Transport by World Rivers. Am. J. Sci., 1982, 282: 401~450
- 6 国家环保局《水和废水分析方法》编委会.水和废水分析方法.北京:中国环境科学出版社,1989.252~286
- 7 Sonzogni W C et al. Bioavailability of phosphorus inputs to lakes. J. Environ. Qual., 1982, 11(4):555~563
- 8 胡明辉,杨逸萍等.长江口浮游植物生长的磷酸盐限制.海洋学报,1989,11(4):439~443