

万泉河口冬、夏季营养盐分布与变化特征^{*}

李瑞环¹, 刘素美¹, 张桂玲¹, 任景玲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, 山东 青岛 266100;

2. 华东师范大学 河口海岸研究所, 上海 200062)

摘 要:于 2006 年 12 月(冬季枯水期)和 2007 年 8 月(夏季丰水期)对万泉河口进行现场调查,探讨了此热带河口营养盐的分布特征。结果表明:万泉河口营养盐浓度($\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$)低于中国温带和亚热带的较大河流(如长江和珠江),但河水冲刷及化学风化作用强,具有高硅酸盐特征。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 在河口区主要受海水稀释作用影响; $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 呈非保守变化;丰水期 $\text{PO}_4\text{-P}$ 在低盐度区($S < 2.5$)出现添加;在河流及河口中,枯水期与丰水期高的 N/P 比值使磷酸盐可能成为浮游植物生长的潜在限制因子;采用陆-海相互作用计划(LOICZ)所推荐的模型计算万泉河口营养盐的收支,模拟结果指出万泉河口冬、夏季均表现为 DIN、DSi 的汇,冬季是 DIP 的汇,夏季则成为 DIP 的源。

关键词:万泉河口;营养盐;分布;季节变化

中图分类号:P734.4-66

文献标识码:A

文章编号:1671-6647(2011)02-0205-10

河口区营养盐的移除与添加,会影响陆地近岸水体输入营养盐的总量,可引起近岸生态系统结构发生改变^[1-3]。因此河口区营养盐的动力学过程对研究近岸赤潮和富营养化发生的原因及其防治有重要意义。中国河口区营养盐水平的研究多集中在温带及亚热带的河流中。与之相比,热带河口生产力高,但其生物地球化学循环受到的关注和研究却相对较少^[4-5]。

海南省东部琼海市的万泉河,地处热带北缘,发源于五指山,经嘉积至博鳌入南海。该区属热带岛屿型季风气候,旱雨季分明,流域多年平均降水量达 2 300 mm 以上^[6]。其中,雨季降雨多集中在 5—11 月,8—10 月最多^[7-8],雨量充沛;而冬春季为旱季(12 月至翌年 4 月),降雨量仅占今年的 13%~16%。万泉河长约 163 km,流域面积 3 693 km²,流域山区面积大,河流径流量有明显的季节变化,多年平均流量为 163.9 m³·s⁻¹^[7,9],年输沙量 3.9×10⁶ t^[9]。九曲江、龙滚河经沙美内海(潟湖)汇入万泉河河口区,年径流量分别为 3.44×10⁷ m³与 4.54×10⁷ m³^[10]。由于河口区面积小,河流径流量大,使水交换速度快,枯水期在仅考虑潮流作用影响下河口水体与外海水交换 50%所需时间只需 5 d,丰水期时考虑万泉河淡水输入,则水交换速度更快^[10]。另泥沙来源丰富使河水-海水交汇处浑浊,海岸开发、旅游项目建设、水产养殖等人类活动干扰会影响河口区营养盐的化学行为。先前研究者多从沉积物输送、底质稳定性、水质交换、口门演变和稳定性等角度对万泉河口进行研究^[7,10-11],但其河口营养盐分布特征、变化规律及近年来其周围生态环境的变化状况却鲜有报道。本研究基于 2006-12(冬季枯水期)和 2007-08(夏季丰水期)对万泉河口的调查,分析万泉河口营养盐的动力学特点及其对南海近岸海域可能产生的影响,为海南省的海洋生态环境保护提供基础数据和科学依据。

* 收稿日期:2010-03-04

资助项目:国际科技合作与交流专项——海南省东部近海地区的陆-海交互作用(2007DFB20380);国家自然科学基金项目——海洋生物地球化学(40925017)

作者简介:李瑞环(1986-),女,山东济宁人,硕士研究生,主要从事海洋生物地球化学方面研究。E-mail:qdlrhu@163.com

(高 峻 编辑)

1 材料及方法

1.1 样品采集

在万泉河流域及河口于 2006-12 和 2007-08 进行了观测和取样调查。现场用便携式多参数测量仪(WTW MultiLine F/Set3)测定盐度,根据盐度梯度变化分设站点,采样站位如图 1 所示(2006-12-05 于涨潮时采样 1 次;2007-08 月 3 次采样中 2007-08-13 及 2007-08-14 涨潮时采样,2007-08-26 退潮时采样)。

每个采样点均用聚乙烯瓶直接采集表层水样,仅 2007-08-26 在 BB12 站采集底层水样(用 5-L Niskin 采水器于 2.5mm 深采样)。样品保存于冰盒中,带回实验室立刻用 0.45 μm 醋酸纤维膜(pH=2 的盐酸浸泡 24 h,再用 Milli-Q 水泡至中性^[2])过滤,滤液装入 180 mL 聚乙烯瓶中,滴加饱和 HgCl_2 (4 滴/100 mL),摇匀后常温避光保存待分析。

朱小兵等^[10]的调查显示,枯水期大潮期间由于纳潮量的增加,盐水上溯的范围将增大至边溪沙的潮汐汊道(图 1)附近。本文枯水期调查期间 B2 站实测 S 为 4.8,而 B4 站 S 为 0,因此以 B2 站、B4 站间作为河口区的上限,用于河口区营养盐模型估算。

1.2 分析方法

用 SANPLUS 型全自动湿化学分析仪(荷兰 SKALAR 公司生产)测定溶解无机态营养盐——活性磷酸盐($\text{PO}_4\text{-P}$)、硝酸盐($\text{NO}_3\text{-N}$)、亚硝酸盐($\text{NO}_2\text{-N}$)、铵盐($\text{NH}_4\text{-N}$)及硅酸盐($\text{SiO}_3\text{-Si}$),方法精密度 $<3\%$ ^[2,12]。溶解无机态氮(DIN)浓度计算公式为 $c(\text{DIN}) = c(\text{NO}_3\text{-N}) + c(\text{NO}_2\text{-N}) + c(\text{NH}_4\text{-N})$ 。

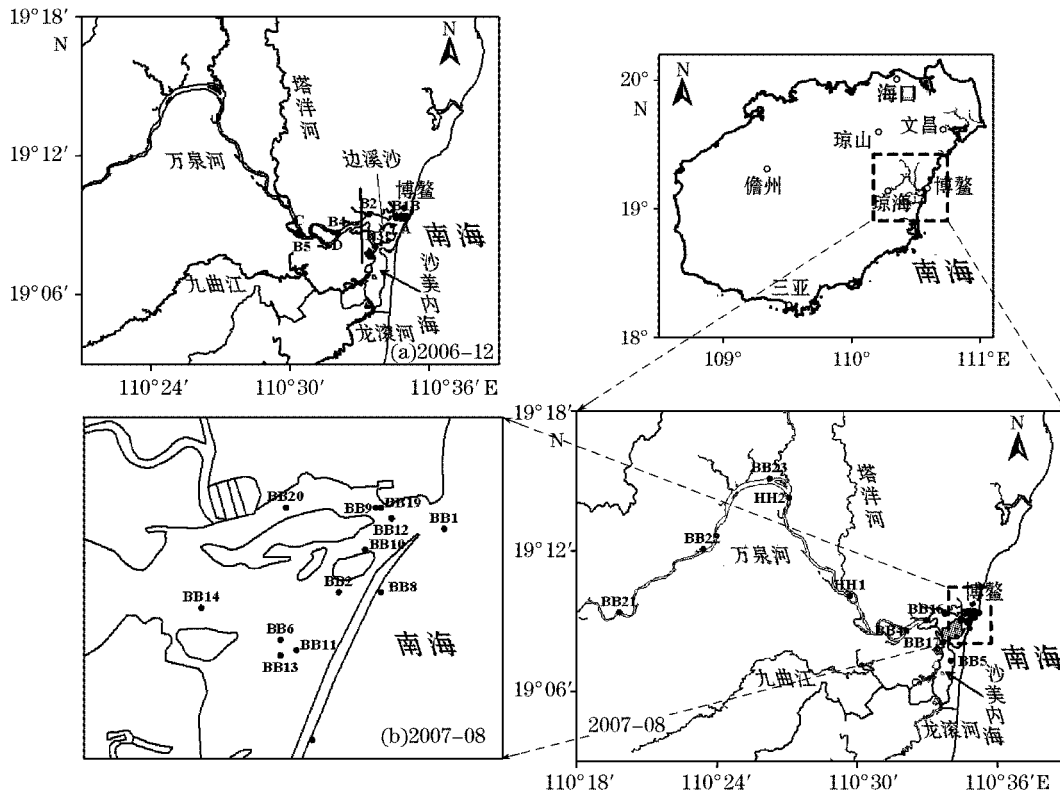


图 1 枯水期(2006-12)、丰水期(2007-08)万泉河口采样站位并标示出河口区模型边界(· 站位)

Fig. 1 Plot showing the locations of the sampling stations in the dry season (2006-12) and the wet season (2007-08) in Wanquan River Estuary with the estuary boundaries in the model

2 结果与讨论

2.1 万泉河溶解态营养盐分布

万泉河冬、夏季营养盐浓度平均值及变化范围列于表 1。冬、夏季溶解无机氮(DIN)平均值分别为 $54.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $62.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 夏季变化比冬季大, 但季节间变化不明显。根据 Smith 等^[13] 的河流污染指标, 万泉河 DIN 平均浓度水平处于世界河流平均值($52.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)与污染水体($110 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)之间, 与未受污染的热带河流 Amazon 河($12 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、Zaire 河($7.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、Orinoco 河($6.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[14] 相比, 万泉河 DIN 浓度较高, 但远低于受人类活动影响大的 Brantas 河($119 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[15], 亚热带河流珠江、长江及密西西比河(全年 DIN 浓度均约为 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[1]。万泉河水体 3 种不同形态的无机氮, 夏季浓度均比冬季略高, $\text{NO}_3\text{-N}$ 是无机氮的主要组成部分, 冬季及夏季平均值均占 DIN 浓度的 85% 以上(表 1)。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 冬、夏季节中平均浓度分别为 $46.7 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $53.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $6.03 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $7.36 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $1.36 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.51 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可看出 3 种形态的氮在各季节内的变化比季节间变化显著。冬、夏季中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度变化范围皆较大, 这主要因为 $\text{NH}_4\text{-N}$ 受生物活动及周围废水排放多种点源污染因素的直接影响。冬、夏季水体除个别站位 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度较高外, 其余均低于 $10.7 \mu\text{mol/L}$, 处于国家地表水环境质量标准中的一类水体。

表 1 万泉河溶解态营养盐的浓度($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 1 Concentrations of various nutrients dissolved in Wanquan River($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

营养盐	2006-12(冬季枯水期)		2007-08(夏季丰水期)	
	平均值	范围	平均值	范围
$\text{NO}_3\text{-N}$	46.7	43.8~49.5	53.6	42.4~70.5
$\text{NO}_2\text{-N}$	1.36	1.13~1.77	1.51	0.85~2.89
$\text{NH}_4\text{-N}$	6.03	3.76~9.86	7.36	2.68~20.4
$\text{PO}_4\text{-P}$	0.90	0.76~1.03	0.86	0.50~1.49
$\text{SiO}_3\text{-Si}$	388	385~396	303	276~347
DIN	54.0	48.7~59.1	62.6	48.9~80.6
$\text{NO}_3\text{-N/DIN}$	87%	80.3%~90.1%	87%	69.8%~92.7%
$\text{NO}_2\text{-N/DIN}$	3%	2.2%~4.0%	2%	1.5%~3.8%
$\text{NH}_4\text{-N/DIN}$	10%	7.4%~16.7%	11%	4.6%~26.5%

热带适宜的气候使病虫害多而农药使用量大, 海南平均耕地农药使用 25 kg/hm^2 , 高于全国平均水平 13.22 kg/hm^2 ^[16]。农业是琼海市主导产业, 多熟制的种植, 高产栽培, 化肥使用量大, 使用的化肥主要是氮肥和含氮、钾的复合肥, 但因施肥方法简单, 热带地区化肥利用率仅为 30%~50%^[17]。多余化肥及农药随雨水冲刷进入河流中或以气体形式进入大气, 会成为河流中无机氮的重要来源^[16]。其次, 万泉河流域沿岸村镇工业废水(无机氮的排放量约 $9.02 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[18])及生活污水等排入河流, 会增加河水中氮浓度。另外, 炎热多雨的气候, 使具有固氮作用的作物根瘤和植物叶茎容易腐烂分解成含氮化合物, 随地表水输入河中。由于以上原因, 致使万泉河中溶解无机氮虽低于亚热带河流(如前所述)但仍处于一个较高的水平。万泉河夏季降雨量及河水径流量大, 雨水冲刷及河水对沿岸侵蚀作用强于冬季, 导致陆源 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的输入量大, 因而会使 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度夏季的高于冬季的。在氮循环中, $\text{NH}_4\text{-N}$ 是有机氮转化为无机氮的第一产物, 夏季温度高, 促进有机质的氧化分解, 而细菌的活动较活跃也使得有机质分解速率加快, 这可能是 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度夏季的高于冬季的原因。

表 1 显示 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度范围夏季的比冬季的大, 但 2 个季节中平均值差别不大。不论是在夏季还是冬

季,万泉河中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 平均浓度都相对较低($< 1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),与其他热带河流相比,高于未受污染的 Amazon 河($0.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、Zair 河($0.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、Orinoco 河($0.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[13],明显低于人类活动影响显著的 Brantas 河($2\sim 3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[15]。与我国温带河流长江($0.62 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、黄河($0.99 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)相比,万泉河 $\text{PO}_4\text{-P}$ 处于中间水平,与珠江 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度(约 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)接近^[19,20],又明显低于 Mississippi 河($3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 Sacramento 河($4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[20]。

分析其原因,造成夏季 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度和冬季相差不大现象的原因可能是虽然夏季农业磷肥使用会增加水体中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度,然而夏季颗粒态磷(PIP)平均浓度为 $0.69 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,冬季颗粒态磷(PIP)平均浓度为 $0.38 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[21], $\text{PO}_4\text{-P}$ 被吸附而容易被迁移所致。除农业排放外,工业废水、生活污水等点源污染也成为磷酸盐的来源,使得万泉河流域磷酸盐浓度稍高于未受污染的热带河流。

万泉河流域 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 冬、夏季平均浓度分别为 $388 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $303 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,夏季比冬季浓度降低约 26%。冬季几乎保持恒定,夏季变化范围较大(表 1)。热带河流中 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 平均浓度是非热带河流的 2~3 倍^[22]。万泉河 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 冬、夏季总体平均值为 $334 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,符合热带河流 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 浓度高的特征,远远高于世界河流中 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 的平均浓度($150 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[5, 23]。硅是保守性营养元素,受人为活动的影响较小,水体中 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 主要源于地表岩石风化和土壤中硅酸盐的风化和侵蚀,而风化强度与河水流量、温度及物理风化作用等密切相关^[19,24]。热带地区温度高、降雨量大,水稳定性差以及河流的物理侵蚀作用强,高的风化速率和物理侵蚀相互作用,使热带水体 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 浓度高。而海南岛化学风化速率高于世界平均水平,且岩石风化以硅酸盐风化为主^[25],这可能是万泉河 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 浓度高的原因之一。

2.2 万泉河口营养盐分布

表 2 为万泉河口冬夏季营养盐浓度的平均值和变化范围,随盐度变化趋势如图 2 和图 3。由平均值看, $\text{NO}_2\text{-N}$ 冬季高, $\text{NO}_3\text{-N}$ 几乎没有变化, $\text{NH}_4\text{-N}$ 却在夏季有所升高。从总体变化趋势看,冬季和夏季河口区 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ 都呈现淡水端高于海水端,并随盐度升高而降低的趋势。夏季 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度与盐度有显著的负相关关系,呈现保守型变化。不论冬季还是夏季, $\text{NH}_4\text{-N}$ 随盐度变化趋势都较复杂。冬季 $\text{NH}_4\text{-N}$ 随盐度升高而升高(图 2);夏季,虽然随盐度升高而降低,但在 $S>20$ 的高盐度区浓度又有所升高,但因在此盐度区间所采样品数量少,不能确定浓度升高是否受采样时环境影响。河口区 $\text{NO}_3\text{-N}$ 冬、夏季平均浓度都低于河流中;冬季河口区 $\text{NO}_2\text{-N}$ 比河流中有所升高; $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度是夏季河口区高于河流中,冬季低于河流中; $\text{NO}_3\text{-N}$ 仍是 DIN 的主要组成部分(表 2)。

表 2 万泉河河口水体溶解态营养盐的浓度($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 2 Concentrations of dissolved nutrients in the Wanquan River Estuary ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

采样时间		$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{PO}_4\text{-P}$	$\text{SiO}_3\text{-Si}$	DIN
2006-12	平均值	41.6	1.48	4.87	0.64	235	48.0
	范围	19.1~56.9	0.42~2.64	1.24~9.38	0.33~0.89	93.9~386	28.9~60.8
2007-08	平均值	41.9	1.22	8.54	0.89	182	51.7
	范围	1.16~81.9	0.12~2.57	3.28~15.0	0.06~1.58	11.1~287	6.36~94.7

河口区营养盐的浓度主要由咸淡水混合过程中淡水所占的比例决定^[19],而万泉河口区水域面积较小(8.5 km^2),河流径流量大,水交换速度快,河流是控制该区域水体质量的主要因素^[10],故万泉河口区营养盐主要来源于河流冲淡水,这也是河口区 3 种无机态氮浓度高的主要因素,但海水的物理稀释作用使其平均浓度低于河流中浓度(夏季 $\text{NH}_4\text{-N}$ 除外)。河口区氮循环多受到地表水、地下水及大气干湿沉降氮输入的影响^[5]。万泉河口大量房屋和旅游建设项目开发及周围城镇发展、农业施肥、船只等燃烧化石燃料,都会通过地表水、地下水、大气干湿沉降等方式增加河口区氮含量。沙美内海水域大部分被用来围垦养殖,水体富营养化日益严重^[26],加上九曲江、龙滚河输入的无机氮经沙美内海进入万泉河口区,对河口区营养盐进行补

充,也就使得 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ 在河口区仍有较高的浓度。夏季温度高,有机物分解作用强,加上河口区人类活动干扰频繁、复杂,会使河口区中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度升高。

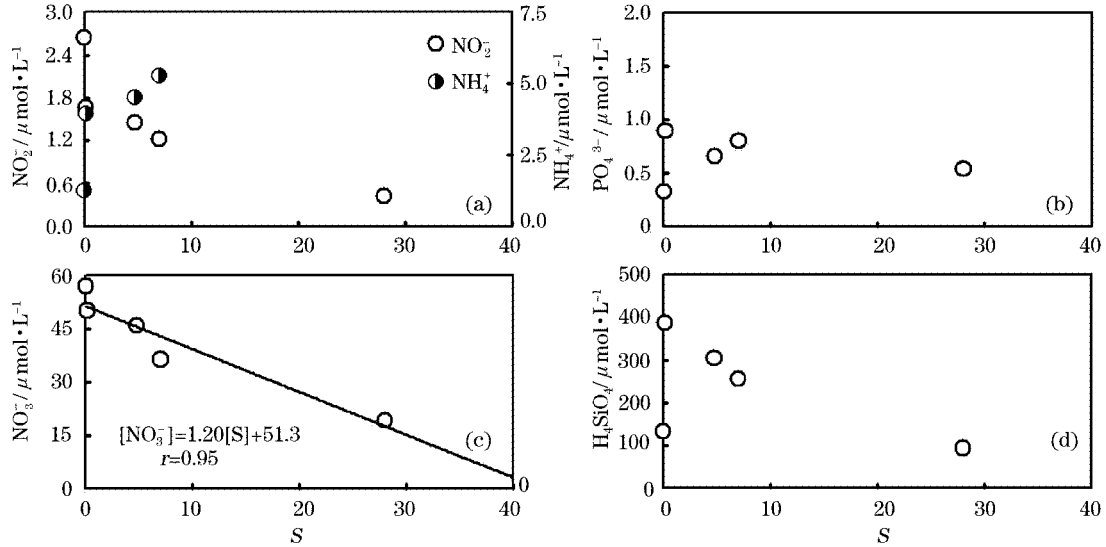


图 2 枯水期(2006-12)万泉河口营养盐浓度随盐度变化

Fig. 2 Nutrient coccentration variations with salinity in the estuary in the dry season (December 2006)

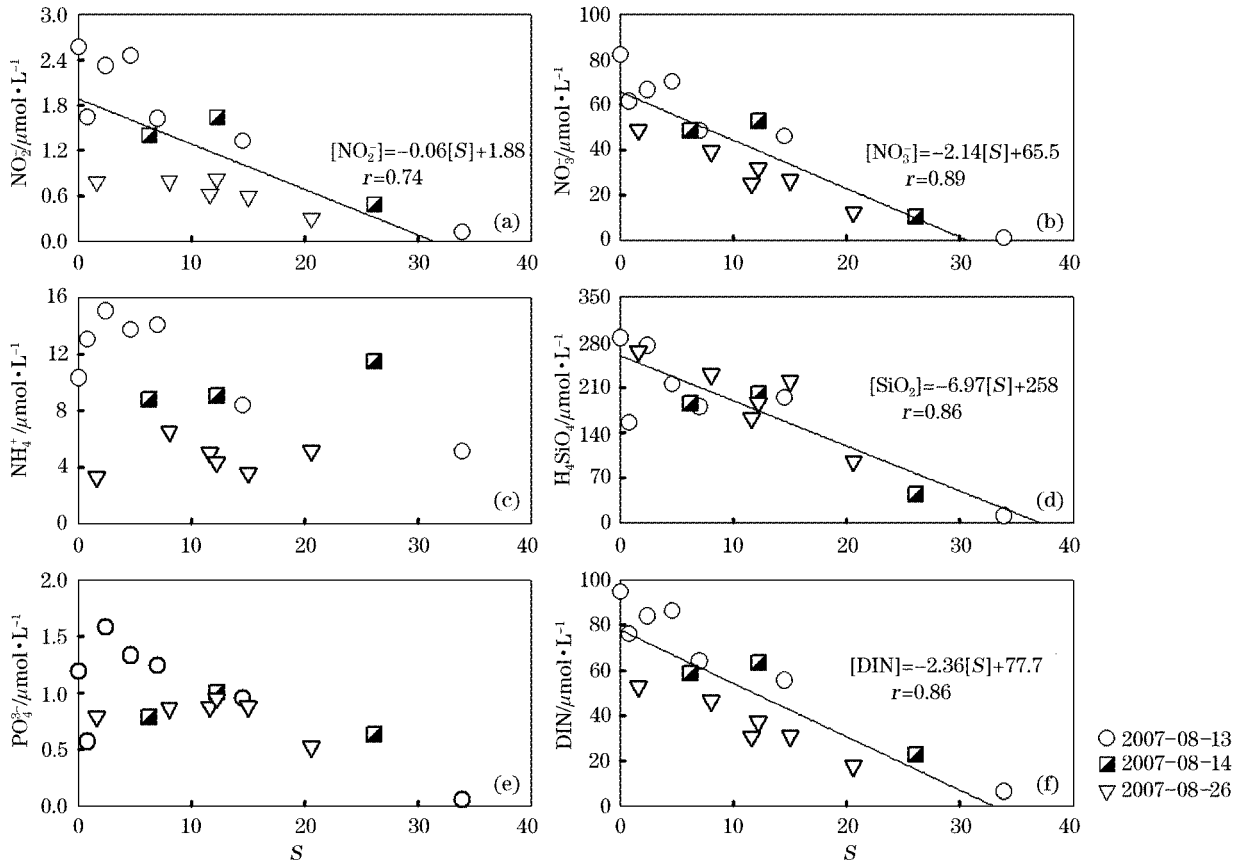


图 3 丰水期(2007-08)万泉河口营养盐浓度随盐度变化

Fig. 3 Nutrients variations with salinity in the estuary in the wet season (2007-08)

万泉河口区 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度范围为 $0.06\sim 1.58 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。冬季河口区 $\text{PO}_4\text{-P}$ 平均浓度低于夏季的,并低于河流中的,而夏季河口区的高于夏季河流中的。冬季及夏季 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度都随盐度升高呈逐渐降低趋势,但在 $0\sim 2.5$ 盐度范围内存在磷的添加现象。由表 1 及表 2 也可发现,夏季万泉河和河口区 $\text{PO}_4\text{-P}$ 平均值基本上未发生变化,其浓度变化幅度较小。第 2 次和第 3 次调查中,在 $0\sim 10$ 盐度范围内,出现了 $\text{PO}_4\text{-P}$ 随盐度变化保持在一个相对恒定范围内,表现出一种缓冲机制,虽然这种缓冲机制受 pH 控制^[27-28],但其他一些物理化学因素如离子强度^[28-29]、温度、悬浮颗粒物的数量及组成、生物活动等都是重要的影响因子。当 $S > 10$ 时,又随盐度变化呈线性,即在此盐度范围内,磷酸盐主要受物理稀释作用的影响。

河口区 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 浓度变化范围大。冬、夏两季河口区 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 均随盐度升高而降低,有较好的线性关系,显示负相关性。这说明 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 的浓度在万泉河河口区主要是受物理混合过程中海水稀释扩散的控制。河口区海水的稀释作用,使 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 浓度低于河流中。因河口区丰水期雨水冲刷作用使得土壤中 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 进入水体,但低 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 浓度的雨水($0.52 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的稀释又起到主要的作用,故 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 浓度丰水期低于枯水期。

2.3 营养盐比值

营养盐比值反应了一个海区的营养盐结构,会对浮游植物的群落结构产生重大影响^[30-31],这种影响可由营养盐比值偏离适于其生长的 Redfield 比值($\text{Si} : \text{N} : \text{P} = 16 : 16 : 1$)的大小来推测。万泉河调查区域冬、夏季营养盐比值列于表 3。根据 Justić 等^[32]在研究河口营养盐与浮游植物的关系时提出的营养盐浓度相对限制法^[32],P 应是浮游植物生长的营养盐限制因子。

但是,在此调查区域,99%以上站位 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度在 $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上,DIN 浓度大于 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,且 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 均高于 $2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则无论冬季还是夏季,万泉河水体 N,P 和 Si 的浓度均高于基于对营养盐吸收动力学研究而提出的限制浮游植物生长的营养盐浓度阈值^[32],据此 N,P 和 Si 均不是营养盐限制因子。

我们认为在万泉河口,DIN 和 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 浓度均高出浮游植物生长阈值的十几倍以上,在浮游植物生长过程中, $\text{PO}_4\text{-P}$ 可能首先被耗尽,因此推断:万泉河口区 P 可能会成为浮游植物生长的潜在限制因子。

表 3 营养盐比值

Table 3 Nutrient ratios

区 域	采样时间	DIN/ $\text{PO}_4\text{-P}$		DSi/DIN	
		平均值	范 围	平均值	范 围
万泉河	2006-12	61	56~70	7.2	6.5~8.1
	2007-08	81	52~117	5.0	3.6~6.0
万泉河口区	2006-12	87	53~184	4.8	2.2~7.0
	2007-08	62	34~134	3.8	1.7~7.1

2.4 河口营养盐收支模型

应用国际陆-海相互作用计划(Land-Ocean Interaction in Coastal Zones, LOICZ)推荐的模型^[33-34]计算万泉河中营养盐的收支。先从水量与盐收支计算开始,然后进行营养盐收支的计算。将万泉河口与近岸海水交换、河流输入、大气沉降以及非保守的内部循环作用考虑在内,污染物直接排放量因观测数据比较缺乏而未予纳入,则水量收支方程:

$$V_R = V_{in} - V_{out} = \frac{dV_s}{dt} - V_Q dt - V_P - V_G - V_W + V_E \quad (1)$$

式(1)中 V_R 指用来平衡淡水输入时的剩余流量; V_s 为研究体系水体体积; $V_Q, V_P, V_G, V_W, V_E, V_{in}, V_{out}$ 分别指河流径流量、降雨量、地下水流量、废水输入量、蒸发量、输入和输出万泉河口的水量(表 4)。假定研究体系处于稳态,其体积是常量,因此 $\frac{dV_s}{dt} = 0$ 。调查中,仅于 2007 年夏季对地下水进行了观测,由结果知地下水径流量为河流径流量的 17%,无机氮输入通量为河流输入通量的 274%,地下水成为河口区无机氮的主要

来源。如果不考虑地下水输入,2006 年冬季营养盐收支估算结果可能会与实际值相关较大,因此将 2007 年夏季地下水径流量与营养盐数据用于 2006 年冬季收支估算。

假定淡水(V_Q, V_P, V_E)盐度为 0,则体系中盐收支方程:

$$V_X(S_{\text{sys}} - S_{\text{ocn}}) = S_R V_R + V_s \frac{dS_{\text{sys}}}{dt} \quad (2)$$

$S_R = (S_{\text{sys}} + S_{\text{ocn}})/2$; S_{sys} 为河口平均盐度; S_{ocn} 为邻近海域平均盐度; V_X 为河口与相邻水域水体交换或混合的水量。

由式(1)及(2)可得非保守的营养盐的收支方程:

$$\Delta Y = \sum \text{outflux} - \sum \text{influx} = V_R C_R + V_X C_X - V_Q C_Q - V_P C_P \quad (3)$$

$C_R = (C_{\text{sys}} + C_{\text{ocn}})/2$; $C_X = (C_{\text{sys}} - C_{\text{ocn}})/2$; C_{sys} 为研究体系内平均浓度; C_{ocn} 为近岸海域水体浓度; C_Q 为河流输入平均浓度; C_P 为降雨平均浓度。 ΔY 的正负值可用来指示所研究河口是营养盐的源或汇。

表 4 万泉河口水($10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)、盐收支

Table 4 Water ($10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) and salt budgets for the Wanquan River Estuary

采样时间	S_{sys}	S_{ocn}	V_Q	V_P	V_G	V_E	V_R	V_X
2006-12	6.45	31.85	6.28	0.008 ^[35]	1.86	0.028 ^[35]	-8.12	6.12
2007-08	11.45	31.27	10.5	0.061 ^[35]	1.86	0.053 ^[35]	-12.4	13.4

由上述模型计算得出万泉河口冬、夏季均成为 DIN, DSi 的汇。冬季是 DIP 的汇,夏季则成为 DIP 的源。可能由于河口区浮游藻类消耗被转化或随沉积物沉积被埋藏,使该河口成为硝酸盐、硅酸盐的汇。据此模型估算出冬夏季该河口向南海输入无机氮、磷酸盐的通量($F = C_R V_R + C_X V_X$)^[33]分别为 $47.7 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$, $0.60 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$, 夏季则分别为 $99.1 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$, $1.68 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$ 。南海陆架区($< 200 \text{ m}$)多年平均初级生产力为 $602.3 \times 10^6 \text{ t C} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[33,37], 根据适合浮游植物生长的 Redfield 值($C : N : P = 106 : 16 : 1$)估算,初级生产者需要消耗 $7.58 \times 10^{12} \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$ 的无机氮和 $0.48 \times 10^{12} \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$ 的磷酸盐,说明万泉河向南海陆架区营养盐的输入,对南海初级生产力的贡献比较有限。然而其向近岸海区输入无机氮、磷的量远高于 Redfield 值,可能会对近岸海域产生影响。

在上述模型计算中,由于未观测废水排放量而未将其纳入模型估算中,然而废水输入营养盐通量在河口营养盐收支中可能会占有很大的比例^[33]。因此为了解废水的排放对万泉河口营养盐收支产生的影响,根据周祖光^[37]对万泉河周围工业废水、城镇生活污水、畜禽养殖废水等的排放数据进行估算。由此得出无机氮平均入河量为 $7.29 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$,对冬、夏季无机氮的源汇结果均未产生影响。磷酸盐平均入河量为 $1.54 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$,未对冬季磷酸盐的源汇结果产生影响,而夏季时则使磷酸盐由源变为汇。废水排放对万泉河口无机氮收支结果并未产生影响,但会使磷酸盐收支结果发生改变,故废水的具体影响如何,还有待我们更深入的研究才能得出更精确的结果。

表 5 万泉河口营养盐收支

Table 5 Nutrient budgets for the Wanquan River Estuary

模型中相关参数	枯水期(2006-12)			丰水期(2007-08)		
	DIN	PO ₄ -P	SiO ₃ -Si	DIN	PO ₄ -P	SiO ₃ -Si
$C_{\text{sys}}/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	48.0	0.64	235	51.7	0.89	182
$C_{\text{ocn}}/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	5.68	0.27	8.00	2.73	0.08	4.48
$V_R C_R/\times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$	-21.8	-0.37	-98.6	-33.7	-0.60	-116
$V_X C_X/\times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$	-25.9	-0.23	-139	-65.4	-1.08	-237
$V_Q C_Q/\times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$	33.9	0.57	244	62.4	0.91	319
$V_P C_P/\times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$	0.045	0.0002	0.001	0.31	0.001	0.003
$\Delta/\times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$	-158	0.60	238	-135	1.68	353

应用此模型进行营养盐收支计算,会让我们对万泉河口区无机氮、磷酸盐、硅酸盐的源/汇有一初步认识。然而,在该河口区采样站位并不是按照盐度梯度平均分布,且不同调查期间采样站位不统一,会对各项营养盐平均值、盐度平均值产生一定的影响。此外,人类活动如旅游业、水产养殖等可能会产生影响,因此进行模型估算本身会存在一定的不确定性。

3 结 语

1)万泉河中枯水期、丰水期无机氮(DIN)浓度平均值分别为 $54.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $62.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 占 DIN 的 85% 以上,成为 DIN 的主要组成成分。DIN 浓度高于未受污染的热带河流,而低于中国温带和亚热带的较大河。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度与中国温带河流水平相当。枯水期、丰水期 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 浓度分别为 $388 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $303 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,远高于世界河流平均浓度。

2)万泉河口温度高,河流冲刷及化学风化作用强, $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 浓度高。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 在河口区主要受物理稀释作用的影响;亚硝酸盐、铵盐变化复杂,呈非保守的变化;丰水期 $\text{PO}_4\text{-P}$ 在河口低盐度区(< 2.5)存在添加现象。DIN 以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为主,枯水期中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 平均浓度为 $43.6 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,丰水期平均值为 $53.7 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,冬夏两季都占 DIN 的 87%。 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 夏季浓度高于冬季,而 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 则相反,夏季低于冬季, $\text{PO}_4\text{-P}$ 在冬夏季平均浓度基本没有变化。各项营养盐都是季节内变化比季节间变化显著。

3)不同季节营养盐组成结构存在差别。枯水期 DIN/DIP、DSi/DIN 的总体平均值分别为 61, 7.2, 丰水期分别为 81, 5.0, 都高于 Redfield 值,磷酸盐成为浮游植物生长的潜在限制因子。

4)万泉河口冬、夏季均为 DIN、DSi 的汇,冬季是 DIP 的汇,夏季则成为 DIP 的源。其向南海陆架区输入的营养盐对南海浮游植物生长的贡献较有限。

致谢:华东师范大学河口海岸学国家重点实验室、国家海洋局第二海洋研究所、海南省海洋开发规划设计研究院以及中国海洋大学海洋生物地球化学实验室成员在各个航次中协助采样。

参考文献(References):

- [1] RABOUILLE C, CONLEY D J, DAI M H, et al. Comparison of hypoxia among four river-dominated ocean margins: The Changjiang (Yangtze), Mississippi, Pearl, and Rhine rivers[J]. *Continental Shelf Research*, 2008, 28: 1527-1537.
- [2] LIU S M, ZHANG J, CHEN H T, et al. Factors influencing nutrient dynamics in the eutrophic Jiaozhou Bay, North China[J]. *Progress in Oceanography*, 2005, 66: 66-85.
- [3] NIXON S W. Coastal marine eutrophication: A definition, social causes, and future concerns[J]. *Ophelia*, 1995, 41: 199-219.
- [4] BURFORD M A, ALONGI D M, MCKINNON A D, et al. Primary production and nutrients in a tropical macrotidal estuary, Darwin Harbour, Australia[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2008, 79: 440-448.
- [5] BIANCHI T. Biogeochemistry of Estuaries[M]. New York: Oxford University Press, 2007: 299-372.
- [6] YU Y, SONG Y M, TANG W H. Research on nutrient loss features of farmland and strong surface source pollution in Wanquan river valley under simulated rainfall conditions[J]. *Journal of Anhui Agri. Scis.*, 2010, 38(17): 9158-9160. 俞跃, 宗玉梅, 唐文浩. 模拟降雨条件下万泉河流域农田养分流失特征及面源污染源强研究[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(17): 9158-9160.
- [7] CHEN M H, GAO S, ZOU X Q, et al. Preliminary study on seabed mobility during low river discharge[J]. *Marine Science Bulletin*, 2002, 21: 39-46. 陈妙红, 高抒, 邹欣庆, 等. 海南岛博鳌港枯水期海底活动性的初步研究[J]. *海洋通报*, 2002, 21: 39-46.
- [8] GE C D, SLAYMAKER O, PEDERSEN T F. The evolution of sedimentary environment of Wanquan River estuary, Hainan Island[J]. *Science Bulletin*, 2003, 48: 2079-2083. 葛晨东, SLAYMAKER O, PEDERSEN T F. 海南岛万泉河口沉积环境演变[J]. *科学通报*, 2003, 48: 2079-2083.
- [9] WANG B C. Formation and Evolution of coast in Hainan Island[M]. Beijing: Ocean Press, 2006. 王宝灿. 海南岛港湾海岸的形成与演变[M]. 北京: 海洋出版社, 2006.
- [10] ZHU X B, GAO S, CHEN M H, GE C D, et al. A preliminary research water exchange of Boao Harbour, Hainan Island[J]. *Journal of*

- Tropical Oceanography, 2003, 22: 71-78. 朱小兵, 高抒, 陈妙红, 等. 海南岛博鳌港水体交换的初步研究[J]. 热带海洋学报, 2003, 22: 71-78.
- [11] GAO J H, GAO S, CHEN P, et al. Longshore sediment transport along the coast of Boao Harbour, Hainan Island[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2002, 2: 41-48. 高建华, 高抒, 陈鹏, 等. 海南岛博鳌港沉积物的沿岸输送[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2002, 2: 41-48.
- [12] LIU S M, ZHAO Y F, ZHANG J, et al. Application of magnesium induced coprecipitation procedure in frequent harmful algal bloom areas of the East China Sea[J]. Periodical of Ocean University of China, 2006, 36(5): 836-840. 刘素美, 赵颖翡, 张经, 等. 氢氧化镁共沉淀测定低浓度磷方法在东海赤潮高发区的应用[J]. 中国海洋大学学报, 2006, 36(5): 836-840.
- [13] SMITH S V, SWANEY D P, TALAUE-MCMANUS L, et al. Humans, hydrology, and the distribution of inorganic nutrient loading to the ocean[J]. Bioscience, 2003, 53: 235-245.
- [14] DAGG M, BENNER R, LOHRENZ S, et al. Transformation of dissolved and particulate materials on continental shelves influenced by large rivers: plume processes[J]. Continental Shelf Research, 2004, 24: 833-858.
- [15] JENNERJAHNA T C, ITTEKKT V, KLOPPER S, et al. Biogeochemistry of a tropical river affected by human activities in its catchment: Brantas River estuary[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2004, 60: 503-514.
- [16] CUI J, MA Y H, ZHAO Y P, et al. Characteristic and countermeasures for control and prevention of multiple area -pollution in agriculture [J]. Chinese agriculture science bulletin, 2006, 22(1): 335-340. 崔健, 马友华, 赵艳萍, 等. 农业面源污染的特性及防治对策[J]. 中国农学通报, 2006, 22(1): 335-340.
- [17] HAN Y S, FU C Q, TANG Q J, et al. The influence of nitrogen application to yield of rice and nitrogen utilization in tropical region[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2010, 37(8): 102-103. 韩义胜, 符策强, 唐清杰, 等. 不同施氮量对热带区水稻产量和氮素利用率的影响研究[J]. 广东农业科学, 2010, 37(8): 102-103.
- [18] ZHOU Z G. Analyzing pollutant taking capacity of rivers in Hainan[J]. Resources Science, 2006, 28(6): 141-145. 周祖光. 海南岛河流水体纳污分析[J]. 资源科学, 2006, 28(6): 141-145.
- [19] CAI W J, DAI M H, WANG Y C, et al. The biogeochemistry of inorganic carbon and nutrients in the Pearl River estuary and the adjacent Northern South China Sea[J]. Continental Shelf Research, 2004, 24: 1301-1319.
- [20] YIN K, HARRISON P J. Nitrogen enrichment in subtropical Pearl River estuarine coastal waters[J]. Continental Shelf Research, 2008, 28: 1435-1442.
- [21] LI Y W, LIU S M, ZHU Z Y, et al. Distribution and budget of particulate phosphorus and silica in Wanquan River estuary[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2011(in press). 李延伟, 刘素美, 朱卓毅, 等. 万泉河口悬浮颗粒态磷和硅的分布特征及收支估算[J]. 海洋学报, 2011(待刊).
- [22] JENNERJAHNA T C, KLOPPER B A, SOUZA W F L, et al. Factors controlling dissolved silica in tropical rivers[C]//The silicon cycle human perturbations and impacts on aquatic systems. Washington: Island Press, 2006: 29-51.
- [23] TREGUER P, NELSON D M, VAN BENNEKOM A J, et al. The silica balance in the world ocean; a reestimate[J]. Science, 1995, 268: 375-379.
- [24] GAILLARDET J, DUPR B, LOUVAT P, et al. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. Chemical Geology, 1999, 159: 3-30.
- [25] LI D. The study on the hydro-chemical characteristics and the flux to the sea from the rivers in the east of China[D]. Shanghai: East China Normal University, 2009. 李丹. 中国东部若干入海河流水化学特征与入海通量研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2009.
- [26] CHEN G Q, GAO J H, ZHU D K. Preliminary study on the dynamic evolution of the coast along Wanquan River estuary and Its regulating proposals[J]. Marine Science Bulletin, 2004, 23(4): 38-43. 陈国强, 高建华, 朱大奎. 海南岛万泉河口海岸动态及其整治对策[J]. 海洋通报, 2004, 23(4): 38-43.
- [27] EYRE B. Nutrient biogeochemistry in the tropical moresby River estuary system north Queensland, Australia[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1994, 39: 15-31.
- [28] CARPENTER P D, SMITH J D. Effect of pH, iron and humic acid on the estuarine behaviour of phosphate[J]. Environmental Technology, 1984, 6: 65-72.
- [29] LISS P S. Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing[M]. London: Academic Press, 1976: 93-130.
- [30] TURNER R E, RABALAIS N N, JUSTIĆ D, et al. Future aquatic nutrient limitations[J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46: 1032-1034.
- [31] HARRIS G P. Phytoplankton ecology: structure, function and fluctuation[M]. New York: Champman and Hall Press, 1986.
- [32] JUSTIĆ D, RABALAIS N N, TURNER R E, et al. Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters: stoichiometric nutri-

- ent balance and its consequences[J]. *Estuarine, coastal and shelf science*, 1995, 40: 339-356.
- [33] LIU S M, HONG M, ZHANG J, et al. Nutrient budgets for large Chinese estuaries and embayment[J]. *Biogeosciences*, 2009, 6: 2245-2263.
- [34] GORDON D C Jr, BOUDREAU P R, MANN K H, et al. LOICZ Biogeochemical Modelling Guidelines[R]//LOICZ Report and Studies No. 5. The Netherlands; LOICZ, Texel, 1996: 1-96.
- [35] ZHOU Z G. Land-Sourced pollutants that pollute marine environment were reduced in Hainan Island[R]//China Environmental Science Society Annual Meeting Proceeding, Beijing; China Environmental Science Press, 2010: 2179-2183. 周祖光. 海南岛削减陆源污染物污染海洋环境研究[R]// 中国环境科学学会年会论文集, 北京: 中国环境科学出版社, 2010, 2: 2179-2183.
- [36] ZHANG L M, WEI Z Y, QI Z P. Characteristics of rainfall and evaporation of different region in recent 30 years in Haian Province[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2006, 22(4): 403-407. 张黎明, 魏志远, 漆智平. 近 30 年海南不同地区降雨量和蒸发量分布特征研究[J]. *中国农学通报*, 2006, 22(4): 403-407.
- [37] NING X, CHAI F, XUE H, et al. Physical-biological oceanographic coupling influencing phytoplankton and primary production in the South China Sea[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109; doi:10.1029/2004JC002365.

Distributions and Variations of Nutrients in Wanquan River Estuary in Winter and Summer

LI Rui-huan¹, LIU Su-mei¹, ZHANG Gui-ling¹, REN Jing-ling¹, 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*; 3. *Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China*)

Abstract: Two cruises were carried out in the Wanquan River Estuary respectively in December 2006 (dry season in winter) and August 2007 (wet season in summer) to study and discuss the nutrients distributions and variations of this tropical estuary. It is showed in the results that nutrients concentrations ($\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$) in the Wanquan River Estuary are lower than those in the subtropic or temperate rivers in China (such as the Changjiang River or the Zhujiang River), but the dissolved silicate concentration is much higher due to the strong erosion by river and chemical weathering. $\text{NO}_3\text{-N}$ and $\text{SiO}_3\text{-Si}$ are diluted in the estuary by seawater. $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NH}_4\text{-N}$ have their seasonal variations. In the low salinity area, $\text{PO}_4\text{-P}$ becomes higher in wet season than in dry season. N/P ratio is higher in either dry season or wet stason in the river and its estuary, and it means that $\text{PO}_4\text{-P}$ might become a potential factor to limit phytoplankton growth. By means of a model suggested in Program for Land-ocean Interaction in Coastal Zone (LOICZ), the nutrient budget in the Wangquan River Estuary can be estimated. It is learnt from the estimation results that there are a DIN sink, and a DS; sink in the estuary in summer. There is a DIP source in winter, but there becomes a DIP sink in summer.

Key words: the Wanquan River Estuary; nutrient; distribution; seasonal variation

Received: March 4, 2010