

钱塘江口磷酸盐分布、变化与浮游植物的响应

李 丽^{1,2}, 臧家业², 刘 军², 刘伟峰³, 尹晓斐², 张波涛¹, 冉祥滨^{2*}

(1. 青岛大学 化学化工学院, 山东 青岛 266071; 2. 国家海洋局 第一海洋研究所海洋生态研究中心, 山东 青岛 266061;
3. 国家海洋局 第一海洋研究所海洋政策中心, 山东 青岛 266061)

摘 要:根据 2013—2014 年 4 个航次的综合调查资料并结合历史资料,对钱塘江河口活性磷酸盐($\text{PO}_4\text{-P}$)的浓度、分布、历史趋势、磷限制及其与浮游植物变化的关系进行分析。结果显示,研究海域内 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的平均浓度在冬季最高、秋季次之、春季和夏季较低。受咸淡水混合和沉积物再悬浮的共同影响,春季水体中整体上较高,其分布呈现中心低四周高的特征;夏季的分布呈现从近岸向离岸海域逐渐上升的趋势;秋季的分布呈现沿岸高、离岸低的趋势;冬季总体上在研究海域中部相对较高,其他部分则相对较低。钱塘江河口 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度在春季、秋季和冬季都显著高于历史同期,明显受到持续增加的陆源输入的影响。分析结果表明,河口浮游植物生长对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度水平的影响有限($<0.3\%$);钱塘江河口普遍较高的 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度和低的生物过滤器效应使其成为东海磷酸盐的重要来源区域,必然对邻近东海海域的生态环境影响显著。研究海域内水体中的氮磷比(N/P)值总体较高(35~109),明显高于 Redfield 比值(N/P=16),表明该海域存在潜在性的磷限制。溶解无机氮(DIN)的输入和高 N/P 比值持续增加使该海区环境对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度的变化格外敏感。与历史数据相比,研究海域浮游植物优势种出现了蓝藻等非硅藻类生物,同时网采浮游植物种类和数量较以往也有所降低,生物个体向小型化发展;DIN 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度的不均衡增长以及营养盐结构的变化是引起浮游植物群落数量和结构变化的主要原因。

关键词:活性磷酸盐;营养盐结构;磷限制;钱塘江河口;环境效应

中图分类号:P342;P734.4

文献标识码:A

文章编号:1671-6647-(2018)02-0279-11

doi:10.3969/j.issn.1671-6647.2018.02.013

海洋富营养化及其相关联的生物地球化学过程是全球环境变化研究的热点问题,更是海洋科学研究的重要领域。磷(P)是海洋环境中重要的营养元素;河流影响下的陆架边缘海是陆源磷储藏与转化的重要场所,在全球磷的生物地球化学循环及水体富营养化中起着关键作用^[1]。近年来中国近岸海域水体中氮(N)和磷的浓度普遍偏高,由此引发的富营养化是沿岸海域最突出的环境问题之一。海域富营养化还是导致有害赤潮发生的主要诱导因素之一,不仅会对海域生态环境和人类健康造成负面的影响,还会破坏海域生态系统的平衡(如提高初级生产和非硅藻类生物量的比例^[2-3]),这是当前人们重点关注的环境问题^[4]。

浮游植物的生长受光照、温度、营养盐等多种环境因子和生态过程的影响,其中营养盐是浮游植物生长中极为重要的因素^[5-6]。水体中的磷对于海洋生态系统的稳定至关重要,是浮游植物生长的限制性因子^[7-8]。当水体中氮、磷原子比(N/P)值偏离海洋浮游植物生理需求的 Redfield 值^[9]时,浮游植物群落结构的稳定性将受到影响。因此,水体中不同的 N/P 比对浮游植物群落的多样性、物种组成及演替过程有显著的影响^[6]。

钱塘江河口所属的杭州湾受到钱塘江冲淡水和潮汐以及长江冲淡水的共同影响,属于我国典型的高浑浊河口型海湾^[10]。由于周边人口密集,工农业发达,陆源丰富的营养盐输入导致杭州湾及邻近海域营养盐

收稿日期:2017-04-10

资助项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目——长江口低氧区沉积物中磷地球化学过程及其生态环境效应(2016Q03)和黄河口潮滩湿地硅的固定与产出及其对河口输送硅的贡献(2017Q10);国家自然科学基金项目——乳山湾外近岸海域低氧现象与底边界层过程研究(41376093)

作者简介:李 丽(1992-),女,山东潍坊人,硕士研究生,主要从事水环境化学方面研究. E-mail: 2551102392@qq.com

*** 通讯作者:**冉祥滨(1980-),男,山东夏津人,副研究员,博士,主要从事海洋化学方面研究. E-mail: rxb@fio.org.cn

(高 峻 编辑)

浓度水平逐年升高,水体富营养化程度愈加恶化^[11-13]。近 10 a 来,杭州湾 $\text{PO}_4\text{-P}$ 增幅显著低于 DIN 的增幅,过量 DIN 的输入使海区生态系统对磷的浓度变化格外的敏感,使其营养结构向着潜在不平衡的方向演变^[11-12];因此,过量的 DIN 输入和 N/P 比值持续升高的趋势是杭州湾及邻近海域严重富营养化的重要特征^[14]。尽管杭州湾大部分海域浊度较高、透明度低,不易发生赤潮,然而往复的潮汐作用会使得该海域营养盐持续地与邻近的东海海域进行交换,进而造成东海内陆架海域营养结构和浓度的变化,加剧邻近海域赤潮和群落结构变化的风险^[15-16]。这方面的研究并不多,使得无法准确评估相关海域生态环境变化的规律和趋势。因此,开展钱塘江河口活性磷酸盐时空变异、磷限制、变化趋势和生态环境效应方面的研究,对于评估钱塘江及其邻近海域的生态环境的状况是非常必要的。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

于 2013-05(春)、2013-08(夏)、2013-11(秋)和 2013-01(冬)对钱塘江河口(杭州湾内)海域进行了 4 个季节的综合调查(调查站位见图 1)。调查中使用尼斯金(Niskin)采水器(天津计量技术研究所生产 HYDRO-BIOS 型)分别采集表层和底层水样;分析参数为温度、盐度、透明度、总悬浮颗粒物(SPM)、溶解无机氮(DIN)、活性磷酸盐($\text{PO}_4\text{-P}$)、叶绿素 a (Chl- a)和浮游植物等。水文参数(温度、盐度和透明度等)由多参数水质剖面仪(日本雅力克公司生产 AAQ122 型)和透明度板在现场获得。水采浮游植物和网采浮游植物依据《海洋调查规范》^[17]进行采样;水采浮游植物样品首先采集 500 mL 表层水样,装入聚丙烯瓶中,加 1%(质量分数)鲁哥试剂固定、沉淀和浓缩,用于浮游植物种类鉴定和生物量分析;网采浮游植物样品是使用浅水Ⅲ型浮游生物网自海底(距海底 1 m)至表层垂直拖网获取,样品经 5%(体积分数)福尔马林溶液固定保存,之后利用显微镜进行种类鉴定。

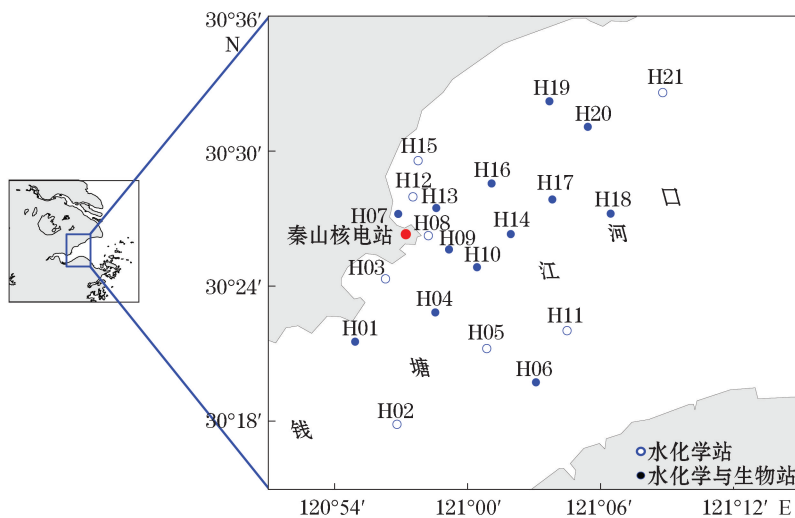


图 1 钱塘江河口调查站位图

Fig.1 Map of the sampling locations in the Qiantangjiang River Estuary

水样用孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 的聚醚砜滤膜(预先用 $1:1\ 000\ \text{HCl}$ 浸泡 24 h,并以 Milli-Q 水洗至中性,烘箱内 $45\ ^\circ\text{C}$ 烘 72 h 称重)过滤收集,记录过滤体积,滤液分装于聚乙烯样品瓶(预先在 $1:5\ \text{HCl}$ 中浸泡 48 h 以上,用 Milli-Q 水清洗后备用)中,加入氯仿 1 滴,冷冻保存($-20\ ^\circ\text{C}$),用于测定 $\text{PO}_4\text{-P}$ 与 DIN;滤膜放入膜盒于 $-20\ ^\circ\text{C}$ 冷冻保存,用于测定水体中的悬浮颗粒物。另取一定体积水样用孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 聚醚砜滤膜进行过

滤,滤膜避光冷冻保存,用于 Chl-*a* 的分析。所有样品均在采样后一个月内分析完毕。

1.2 样品的分析

营养盐使用营养盐自动分析仪(德国 SEAL 公司生产 QuAAtro 型)分析,并用营养盐标准物质(GBW08623,国家海洋局第二海洋研究所提供)进行校准。对于营养盐浓度范围在 $1 \sim 10 \mu\text{mol/L}$ 的样品,分析的相对标准偏差为 $5\% \sim 10\%$;营养盐浓度超过 $10 \mu\text{mol/L}$ 的样品,相对标准偏差为 $1\% \sim 5\%$;DIN 为硝酸盐、亚硝酸盐和铵盐之和。Chl-*a* 用 90% 丙酮(体积分数)溶液提取后,荧光分光光度法分析,并用叶绿素标准物质(上海 Sigma-Aldrich Co. LLC 提供)进行校准。浮游植物采样结束后在实验室内进行镜检分析,室内分析鉴定按《海洋调查规范》^[17] 规定的方法进行。

1.3 浮游植物对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的吸收与转化计算公式

$\text{PO}_4\text{-P}$ 的生物可利用性与海洋初级生产力、碳循环等密切相关^[8, 18-19]。浮游植物对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的吸收和利用采用 Chl-*a* 估算初级生产力的经验模式,该方法可适用于低盐、高浑浊的河口型海域,获得的结果被证实接近于实测值^[20],之后利用浮游植物碳与磷的比值($\text{C}:\text{P}=106:1$)进行换算^[21]:

$$P = \frac{P_s D t}{2}, \quad (1)$$

式中, P 为浮游植物在真光层内日光合固碳量,单位为 $\text{mg} \cdot \text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; P_s 为表层水体中浮游植物的潜在生产力,单位为 $\text{mg} \cdot \text{C}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$; D 为真光层深度,单位为 m ; t 为每日光照时间,单位为 h/d 。 P_s 公式为

$$P_s = \rho_{\text{Chl-}a} Q, \quad (2)$$

式中, $\rho_{\text{Chl-}a}$ 为 Chl-*a* 的质量浓度,单位为 mg/L ; Q 为同化系数,单位为 $1/\text{h}$ 。

同化系数与表层海水温度(SST)的关系:

$$Q = 1.13(SST \leq 1.0), \quad (3)$$

$$Q = 4.00(SST \geq 28.5), \quad (4)$$

$$Q = 1.2956 + 1.279 \times 10^{-1} SST + 6.17 \times 10^{-2} SST^2 - 2.05 \times 10^{-2} SST^3 + 2.462 \times 10^{-3} SST^4 - 1.348 \times 10^{-4} SST^5 + 3.4132 \times 10^{-6} SST^6 - 3.27 \times 10^{-8} SST^7 \quad (1.0 < SST < 28.5)。 \quad (5)$$

真光层的深度计算公式:

$$D = 3.05 SDD, \quad (6)$$

式中, D 为真光层深度,单位为 m ; SDD 为海水透明度,单位为 m 。

2 结果和讨论

2.1 温度和盐度的分布特征

研究海域内温度年际变化范围为 $5.4 \sim 31.9^\circ\text{C}$,各季节平均水温由高到低变化依次为夏季、春季、秋季和冬季(表 1)。春季表层海水温度的最高值出现在研究海域的 H06 站位附近的近岸海域,且在研究海域有沿两岸向中心方向降低的变化趋势;夏季水温的分布与变化趋势和春季相似;秋季表层海水温度受核电站温排水的影响 H19 站位附近出现最低值,水温从核电站邻近海域向离岸方向逐渐降低;冬季河口外部温度较高,河口上游方向海水温度相对较低(图 2)。表、底层水温在整体上具有明显的与岸线平行的带状分布趋势,并且表层水温相对底层水温较高,但表、底层水温差异并不明显。除季节性变化外,水温分布明显受到核电站温排水、杭州湾外海海水涌入和地形的共同影响;各季节核电站排水口附近海水受到核电站温排水的影响均呈现较高的温度,而冬季入海口方向水温相对较高就是明显受到杭州湾外海海水涌入的影响。另受东南侧陆地增温的影响,大多数季节的水温出现近岸高、离岸低的趋势。

表 1 钱塘江河口水体温度、盐度、SPM、DIN、PO₄-P、Chl-*a* 和 N/P 比值的变化范围

Table 1 Temperature, salinity, SPM, DIN, PO₄-P, Chl-*a* and N/P in the water column in the Qiantangjiang River Estuary

参 数	春 季		夏 季		秋 季		冬 季	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
$\theta/^\circ\text{C}$	20.90~22.30	21.60	30.90~31.90	31.40	18.60~20.40	19.20	5.40~8.30	7.50
S	3.68~7.77	6.31	6.21~10.38	8.95	7.75~11.01	9.00	11.47~13.72	12.50
$\rho_{\text{SPM}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	52~668	334	59~673	273	56~4 530	1 166	435~2 316	1 340
$c_{\text{DIN}}/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	72~189	147	105~168	136	104~204	166	119~185	164
$c_{\text{PO}_4\text{-P}}/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1.12~2.42	1.87	0.71~1.60	1.22	1.97~2.81	2.53	3.50~9.50	5.10
$\rho_{\text{Chl-}a}/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.13~1.54	0.51	0.09~2.99	1.08	0.15~2.29	0.97	0.08~2.99	0.87
N/P 比值	67~100	79	78~183	109	53~77	67	19~44	35

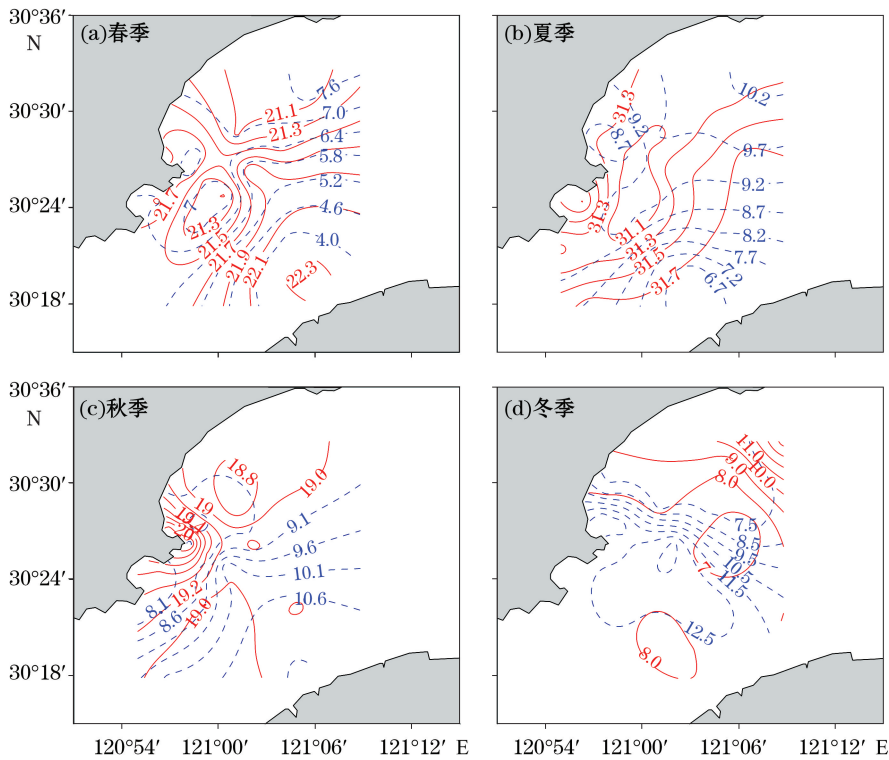


图 2 钱塘江河口表层水体温度(℃, 红色实线)和盐度(蓝色虚线)的分布^[12]

Fig.2 Distributions of surface water temperature (blue solid line) and salinity (red dotted line) in the Qiantangjiang River Estuary^[12]

研究海域内盐度年际变化范围为 3.68~13.72,平均值为 8.65,属于低盐河口。4 个季节的盐度的最大值均出现在 H11 站位附近,且普遍呈现出从河口上游向入海口方向逐渐增高的变化趋势(图 2)。在春季,水体表层的盐度从河口上游向入海口方向逐渐增高,具有明显的变化趋势;夏季和冬季表层水体中的盐度与春季具有相似的分布趋势;秋季水体中的盐度从核电站沿岸海域到离岸海域逐渐升高,并且呈均匀的带状分布。虽然,表层海水的盐度在整体上相对低于底层海水的盐度,但各个季节表层盐度相差并不大,且表、底层海水盐度的分布差异也不明显。另外,受淡水的稀释作用影响,春季和夏季的表层海水盐度相对较低。秋季和冬季的河流径流量随着降雨量的减少而降低,研究海域内盐度随之升高,所以此时盐度的分布主要受潮汐

和海水涌入的影响。此外,钱塘江不同季节的径流量大小(春季: $21 \times 10^9 \text{ m}^3$,夏季: $9.3 \times 10^9 \text{ m}^3$,秋季: $2.9 \times 10^9 \text{ m}^3$,冬季: $2.5 \times 10^9 \text{ m}^3$ ^[22])与研究海域盐度高低规律性的变化也反映了咸淡水混合作用的强度。可见,研究海域影响盐度分布的主要因素是河流径流量、潮汐和海水的涌入。

2.2 PO₄-P 的浓度与分布特征

研究海域表层水体中 PO₄-P 的平均浓度冬季>秋季>春季>夏季(表 1)。与邻近的长江口和杭州湾海域(表 2,因缺少完整四季调查的年份所以采用可获取的季节数据)对比,研究海域 PO₄-P 年平均浓度高,这应与研究海域较高的水体 SPM 质量浓度有关。研究结果表明 PO₄-P 与 SPM 呈显著性正相关($r=0.65$, $p<0.01$, $n=85$),说明颗粒物对磷的吸附—解吸作用对水体磷浓度具有显著的影响^[23]。

表 2 钱塘江河口及邻近海域营养盐和 N/P 比值的变化趋势
Table 2 Comparison of nutrient and ratios of DIN to DIP in the Qiantangjiang River Estuary and its adjacent area

海 区	时 间	$c_{\text{DIN}} /$ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{PO}_4\text{-P}} /$ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	N/P 比值	$\rho_{\text{Chl-a}} /$ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	资料来源
研究海域*	2013—2014	155	2.13	72.8	0.76	本研究
研究海域*	2012—2013	122	1.10	111	0.34	报告①
研究海域*	2008	98.6	3.32	29.7	—	报告②
研究海域*	1995—1996	114	1.58	72.3	—	文献[24]
研究海域*	1989—1990	107	1.52	70.7	0.93	文献[25]
研究海域*	1981—1982	81.7	1.29	63.2	—	文献[10]
杭州湾*	2006—2007	121	1.61	74.8	—	文献[26]
杭州湾**	2000—2002	44.0	0.93	47	3.09	文献[27]
长江口*	2006—2007	117	1.52	77.3	—	文献[28]
长江口河口区***	1963—2010	83±29	0.94±0.41	77±36	—	文献[29]
长江口混合区***	1959—2009	24±10	0.54±0.12	45±17	6.3±2.3	文献[29]

注:“*”为全年(4个季节),“**”为春季和夏季,“***”为夏季,“—”为缺少数据

春季研究海域区表层海水中 PO₄-P 的浓度整体上较高,分布呈现中心低四周高的特征;夏季表层海水中 PO₄-P 的分布整体上呈现从近岸向离岸海域逐渐上升的趋势;秋季研究海域 PO₄-P 的浓度分布呈现沿岸高、离岸低的趋势;冬季 PO₄-P 的浓度总体上研究海域中部相对较高,其它部分则相对较低;PO₄-P 在研究海域的分布季节性差异显著,其分布与该海域复杂多变的水文环境有关^[10](图 3)。

研究海域表层水体 PO₄-P 浓度均与盐度(图 4)呈负相关关系^[26],说明其浓度与分布受咸淡水物理混合作用控制。除陆源输入外,低营养盐外海水入侵对该海域 PO₄-P 分布与输送的影响不容忽视。研究海域表层盐度介于 6.31~12.50,而河流端的盐度值接近于 0,杭州湾外的水体盐度值约为 22.5^[26],因此在盐度保守的情况下有超过 20%~60%的外海水体涌入研究海域,其必然会成为影响该海域营养盐分布的重要因素之一^[30]。钱塘江口为典型的感潮河口,海底底质以粉砂为主,由于潮流的往返冲刷,沉积环境极不稳定^[24];在潮汐作用下,一方面外海相对较低的营养盐水体的涌入对该海域 PO₄-P 的浓度起到一定的稀释作用,这也是秋冬季盐度高但 SPM 质量浓度和 PO₄-P 浓度低的主要原因(表 1)。春季和夏季研究海域内盐度相对较低,主要是因为陆源输入较大,尤其是夏季降雨量大,大量的降水对研究海域内 PO₄-P 的浓度具有稀释作用。秋季和冬季随降雨量的减少,陆源冲淡水对研究海域内 PO₄-P 浓度的稀释作用不再明显。另外,秋季与冬季在潮汐作用下,沉积物再悬浮作用下 PO₄-P 的释放可能导致该海域表层海水中 PO₄-P 浓度的偏高。

① 国家海洋局第一海洋研究所. 秦山核电厂扩建工程(方家山核电工程)施工期海域环境监测分析及评价报告. 2013.
② 国家海洋局第一海洋研究所. 秦山核电基地邻近海域生态调查报告. 2010.

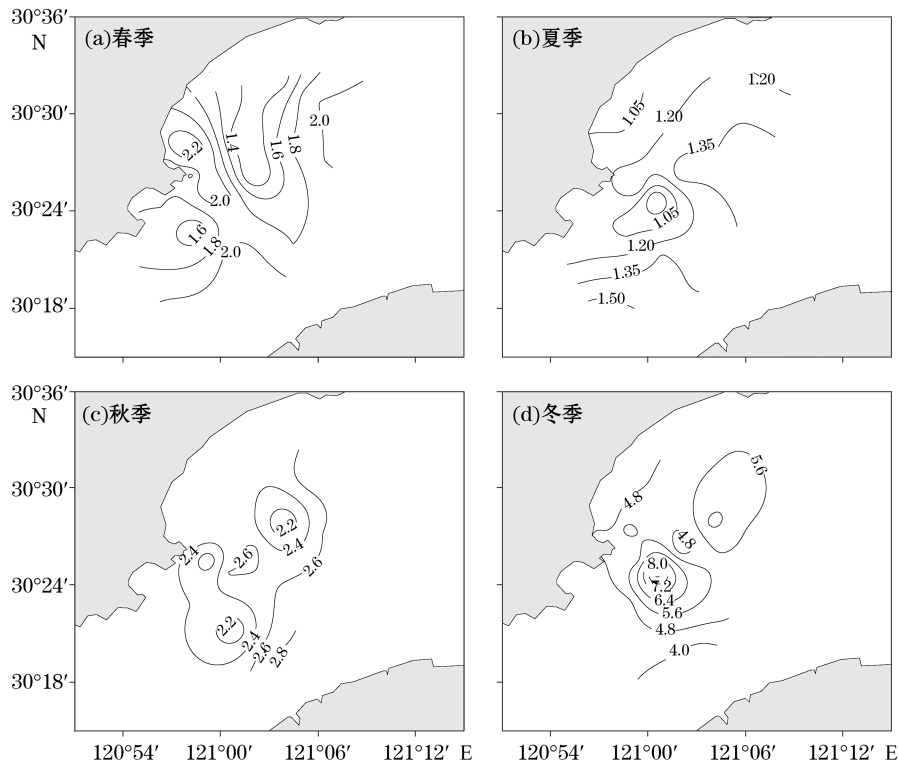


图3 钱塘江河口 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的分布 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.3 Distribution of dissolved phosphate in the Qiantangjiang River Estuary ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

我们认为,研究海域水体中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的浓度主要受咸淡水混合和沉积物再悬浮的共同影响,在春季和夏季,陆源冲淡水对表层水体中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的浓度变化起主导作用,而秋季和冬季还可能存在沉积物再悬浮引起的磷的释放。

2.3 氮、磷营养盐结构与磷限制

研究海域内水体中 DIN 的浓度变化范围为 $72 \sim 204 \mu\text{mol/L}$ (表 1)。DIN 浓度普遍高于其邻近的外海海域,这应是受河口上游高营养盐河水的影响。

研究海域内的氮磷比(N/P)值在夏季最高,平均值达到 109,冬季平均值最低为 35,所有 N/P 比值均明显高于 Redfield 比值(16 : 1)(表 1),调查海域表现出潜在的磷限制趋势^[31]。当水体偏离 Redfield 比值,且营养盐浓度较高的情况下,会使得浮游植物种群的结构发生改变,甚至引发赤潮^[32],与此同时,硅藻的生长能力变弱,存在向其他群落结构的演替的趋势^[33]。虽然不同海区的研究结果不尽一致^[31-33],但普遍认为高水平的 N/P 比值极有可能造成海域浮游植物生物量和结构发生一定的变化。

2.4 磷酸盐浓度变化对邻近海域环境的影响

研究海域水体 DIN 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的浓度以及 N/P 比值自 1981 年以来均呈波动式增加的趋势(表 2), $\text{PO}_4\text{-P}$ 的浓度升高幅度慢于 DIN 的,在长江和黄河等中国大河中均有类似的现象^[29,34]。流域内人类活动所引起的氮、磷施肥量的增加和水土流失是导致河流氮、磷营养盐浓度增加的主要原因。过量的 DIN 输入和高 N/P 比值持续增加将会使该海区对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度的变化格外敏感。与邻近的东海海域^[20]相比,该海域 N/P 比值与之接近,表现出大致相当的潜在磷限制趋势。与 1989 年数据相比,近年来 Chl-a 质量浓度有所降低(表 2),表明该海域的生产力趋低,这可能与高 N/P 比值持续增加有关。与邻近的长江口水体相比,该海域 Chl-a 质

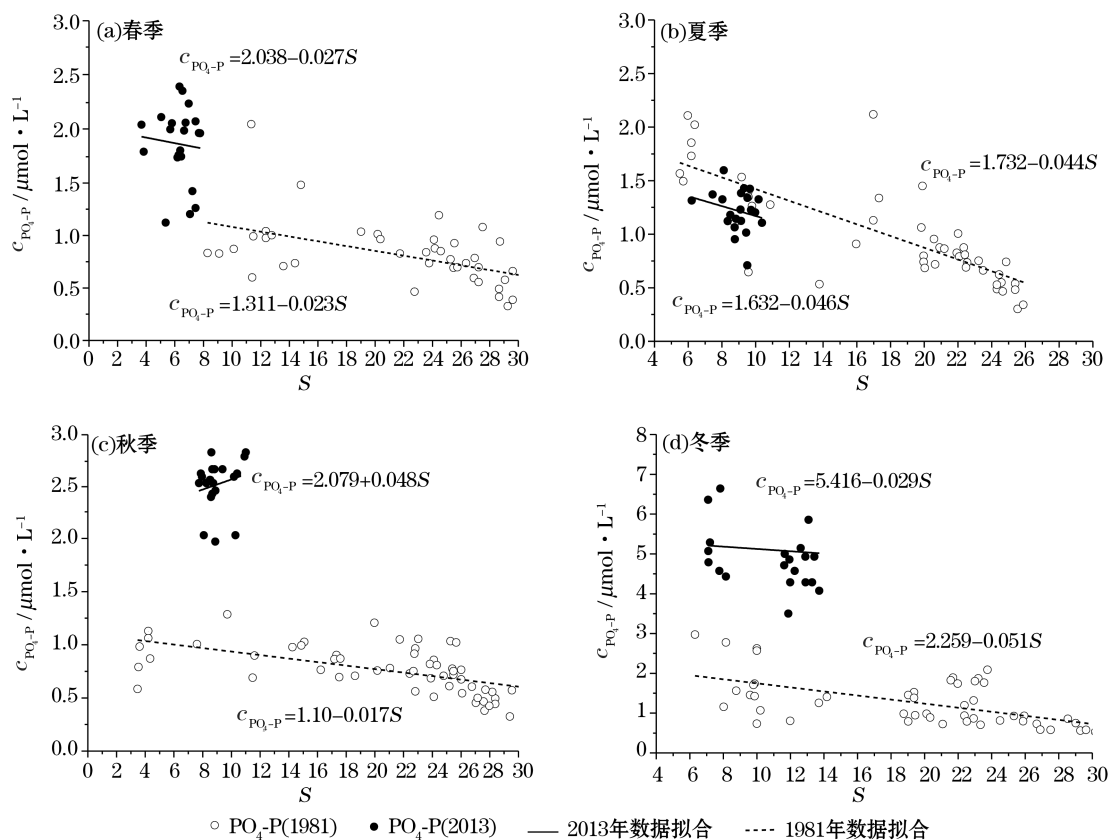


图4 活性磷酸盐和盐度的关系图(1981年数据引自文献[10])

Fig.4 Relationships between the dissolved phosphate and salinity (Data in 1981 referred from [10])

量浓度显著低于长江口,这可能与钱塘江口较高的 N/P 比值有关。

钱塘江河口 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度在春季、秋季和冬季都显著高于历史同期(图4),而夏季与历史同期相当,这与 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度的历史变化相一致(表2)。虽然 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度变化主要受物理混合作用控制,但物理化学和生物的作用也会引起浓度的波动。在河水与海水的混合过程中,特别是潮流作用较强的时候,沉积物的再悬浮作用有利于将底泥中高浓度的可交换态磷带入上层水体,同时高盐度海水的入侵会打破颗粒物与交换态磷的吸附—解吸平衡,促进吸附态磷的释放,这也是冬季水体 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度较高的另一原因。低盐区的高质量浓度悬浮颗粒物通常能把水体中的 $\text{PO}_4\text{-P}$ 吸附,而在相对较高的盐度区(离子强度)解吸出来重新进入水体,这种悬浮颗粒物对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的“缓冲作用”^[23,35]在一定程度上导致 $\text{PO}_4\text{-P}$ 偏离理论稀释线现象(图4)。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的浓度与悬浮颗粒物显著正相关关系也从一个侧面说明了颗粒物的吸附—解析作用对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度的影响($p < 0.01$)。

2.5 浮游植物生长对磷酸盐浓度和分布的影响

研究海域表层水温介于 $5.4 \sim 31.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,透明度为 0.1 m ,由式(6)计算真光层约为 0.3 m ,根据式(5)计算该海域同化系数为 $2.23 \sim 4.00/\text{h}$,再依据表层 Chl-*a* 质量浓度(0.87 mg/L)以及现场透明度的数据,可得到该海域初级生产力为 $1.55 \sim 7.75\text{ mg} \cdot \text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,根据磷碳转化系数($\text{C}:\text{P}=106:1$),可知消耗的 $\text{PO}_4\text{-P}$ 速率为 $0.01 \sim 0.07\text{ mg} \cdot \text{P}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。可见与水体现存的 $\text{PO}_4\text{-P}$ 质量浓度($23 \sim 174\text{ mg/L}$)相比,钱塘江河口内的现存的浮游植物生物量可对水体 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度产生 $< 0.3\%$ 的影响(平均值)。由此可见,浮游植物生长过程对该海域 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度的影响不大,其生物“过滤器”效应近乎可以忽略。

2.6 营养盐浓度变化与浮游植物优势种的季节变化

研究海域水体硅藻(圆筛藻、中肋骨条藻)、非硅藻(蓝藻)的数量与优势度的历史变化(表 3,水采样品)表明,调查中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度有较大幅度的提高, N/P 比值持续增加(表 2);与此同时,2012 年夏季出现了新的优势种蓝藻,非硅藻类优势种的出现可能与高水平的 N/P 比值有关,研究海域氮、磷营养盐结构的变化可能形成了促使蓝藻成为优势种的生长环境。与非硅藻类浮游植物比较,硅藻在 N/P 比值高的环境中生存竞争能力会下降^[36],这应是该海域浮游植物群落结构变化的主要原因。另外,与 1989—1990 年数据相比,水采样品中浮游植物的数量在增加,如中肋骨条藻数量在 2012—2014 年增加了 3~10 倍。

表 3 基于水采样品的浮游植物优势种数量($\times 10^5$ 个 $\cdot\text{m}^{-3}$)的历史数据(水采样品)

Table 3 Historical changes in the dominate species of phytoplankton

季 节	优势种	2013—2014 年		2012—2013 年 ^①		1989—1990 年 ^③	
		数量	优势度	数量	优势度	数量	优势度
春季	圆筛藻	20.10	0.04	19.00	0.11		
	中肋骨条藻	411	0.93	133.90	0.78	38.97	0.71
	蓝藻	—	—	—	—		
夏季	圆筛藻	14.20	0.03	3.06	0.08		
	中肋骨条藻	357	0.85	26.49	0.72	优势种不明显	
	蓝藻	—	2.69	0.07			
秋季	圆筛藻	47.60	0.12	4.24	0.15		
	中肋骨条藻	306	0.76	16.97	0.60	89.81	0.80
	蓝藻	—	—	—	—		
冬季	圆筛藻	30.70	0.57	1.96	0.17		
	中肋骨条藻	1.69	0.01	8.16	0.72	优势种不明显	
	蓝藻	—	—	—	—		

注:“—”为未鉴定出

与历史资料对比分析,浮游植物 III 型网获得的网采样品数据显著不同于水采样品(表 3)。本次调查的网采样品共检出浮游植物种数 62 种,其中硅藻 51 种、甲藻 4 种、蓝藻 3 种、绿藻 2 种,网采浮游植物平均生物量为 45.5×10^4 个/ m^3 ;而 1989—1990 年的调查中(网采样品),共检出浮游植物种数 228 种,其中硅藻 209 种、绿藻 13 种、蓝藻 4 种、甲藻 2 种,网采浮游植物平均生物量为 223×10^4 个/ m^3 。2013 年硅藻的种类数较 1989 年减少了近 70%,网采浮游植物生物量也仅为 1989 年的 20%左右。引起我们关注的是,研究海域 Chl-a 变化幅度并没有像浮游植物(网采样品)变化那样剧烈(表 2 和表 3),其质量浓度相对稳定。水采样品浮游植物优势种数量的增加与相对稳定的 Chl-a 的质量浓度也从一个侧面表明浮游植物种群和结构的确在发生变化。此外,由于网采样品采用的是浅水Ⅲ型浮游生物网,孔径相对较大($76\text{ }\mu\text{m}$),其数量的减少表明浮游植物个体在向小型化发展,这与长江口和渤海浮游植物个体大小的变化相似^[30-31],而长江口和渤海氮、磷营养盐结构的变化均与研究海域相似。可见,氮、磷营养盐浓度和结构的变化与浮游植物群落变化之间是密切相关的。

钱塘江口浮游植物群落结构的变化与邻近的长江口的变化^[29]有相似之处,两者富营养化程度也相近(表 2);尽管钱塘江河口营养盐水平较高,但是目前并没有赤潮发生的记录;钱塘江河口潮流强,水体浑浊度相对较高,水体透明度低,影响了浮游植物光合作用,导致浮游植物生物量(以 Chl-a 代表)较外海偏低。与

③ 国家海洋局第二海洋研究所. 秦山核电站邻近水域零点生态调查报告. 1990.

以往历史资料不同的是,由于受到营养盐结构变化的影响,该海域浮游植物种类和生物量发生了较大的变化,突出表现在非硅藻类浮游植物优势种的出现,网采样品所鉴定的浮游植物种类和数量也较以往有所降低,而水采样品所获得数量在增加,且优势种也发生了较大变化。尽管类似情况在其他一些海域有所报道^[29,34],但在钱塘江河口尚属首次;这种浮游植物结构的变化可能会进一步影响河口乃至外海生态系统的结构和功能,特别是海域浮游植物小型化的趋势将会对整个食物网产生长远的影响;加之,钱塘江河口普遍较高 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的浓度和低的生物过滤器效应使其成为东海 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的重要来源,其必然对邻近的东海海域生态环境影响显著,需要进一步的关注。

3 结 论

结合历史资料和模式计算,我们对钱塘江口 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的浓度、分布、历史趋势、磷限制及浮游植物优势种的变化进行分析,得出 3 点结论:

1) 研究海域内 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的浓度呈冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季, N/P 比值则表现为夏季 > 春季 > 秋季 > 冬季。钱塘江河口受咸淡水混合和沉积物再悬浮的共同影响,且 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度在春季、秋季和冬季都显著高于历史同期,显示受到持续增加的陆源磷输入的影响。

2) 总体上,研究海域内的 DIN 浓度相对较高,而 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的浓度相对很低,导致水体中 N/P 比值总体较高,且明显高于 Redfield 比值,表明该海域存在潜在性的磷限制。过量的 DIN 的输入和高 N/P 比值持续增加将会使该海区对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度的变化格外敏感。

3) 与历史数据相比,网采样品所鉴定的浮游植物种类和数量较以往有所降低,而水采样品所获得数量在增加,且优势种也发生了较大变化,优势种中出现了蓝藻等非硅藻浮游植物,同时浮游植物个体在向小型化发展,造成这些变化的原因很大程度上与营养盐浓度和结构的变化有关。

参考文献 (References):

- [1] PAYTAN A, MCLAUGHLIN K. The oceanic phosphorus cycle[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2): 563-576.
- [2] WEI G F, TANG D L, WANG S. Distribution of chlorophyll and harmful algal blooms (HABs): A review on space based studies in the coastal environments of Chinese marginal seas[J]. Advances in Space Research, 2008, 41(1): 12-19.
- [3] KANG Z, YU R, KONG F, et al. Records of bulk organic matter and plant pigments in sediment of the "red-tide zone" adjacent to the Changjiang River estuary[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2016, 34(5): 915-927.
- [4] ZHU Z Y, WU Y, ZHANG J, et al. Reconstruction of anthropogenic eutrophication in the region of the Changjiang Estuary and central Yellow Sea: From decades to centuries[J]. Continental Shelf Research, 2014, 72(1): 152-162.
- [5] BRZEZINSKI M A. The Si : C : N ratio of marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables[J]. Journal of Phycology, 1985, 21(3): 347-357.
- [6] ROUSSEAU C S, GREGG W W. Recent decadal trends in global phytoplankton composition[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2015, 29(10): 1674-1688.
- [7] LI Y G, LI Z K, GENG Y H, et al. Effects of N, P concentration on phytoplankton growth and reproductive rate and biomass in eutrophic water[J]. Acta Ecologica Sinica, 2006, 26(2): 317-325. 李夜光, 李忠奎, 耿亚红, 等. 富营养化水体中 N、P 浓度对浮游植物生长繁殖速率和生物量的影响[J]. 生态学报, 2006, 26(2): 317-325.
- [8] SANUDO-WILHELMY S A, KUSTKA A B, GOBLER C J, et al. Phosphorus limitation of nitrogen fixation by *Trichodesmium* in the central Atlantic Ocean[J]. Nature, 2001, 411(6833): 66-69.
- [9] REDFIELD A C. The biological control of chemical factors in the environment[J]. American Scientist, 1958, 46(3): 205-222.
- [10] GAO S Q, YU G H, WANG Y H. Distributional features and fluxes of dissolved nitrogen, phosphorus and silicon in the Hangzhou Bay [J]. Marine Chemistry, 1993, 43(1): 65-81.
- [11] ZHANG J, SHI Q S, WU A Y, et al. Distribution characteristic analysis of main pollution factor in rain season in Hangzhou Bay[J]. Donghai Marine Science, 2002, 20(4): 35-41. 张健, 施青松, 邬翱宇, 等. 杭州湾丰水期主要污染因子的分布变化及成因[J]. 东海海

- 洋, 2002, 20(4): 35-41.
- [12] QIN M L, CAI Y H, WANG X B, et al. Analysis and assessment on eutrophication in Hangzhou Bay[J]. Marine Environmental Science, 2009, 28(Supp.1): 53-56. 秦铭俐, 蔡燕红, 王晓波, 等. 杭州湾水体富营养化评价及分析[J]. 海洋环境科学, 2009, 28(增刊 1): 53-56.
- [13] LIU X Q. Eutrophication assessment in coastal waters of Zhoushan[J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2005(2): 55-60. 刘雪芹. 舟山近岸海域富营养化评价[J]. 海洋湖沼通报, 2005(2): 55-60.
- [14] AYATAA S D, LEVY M, AUMONT O, et al. Phytoplankton growth formulation in marine ecosystem models: Should we take into account photoacclimation and variable stoichiometry in oligotrophic areas[J]. Marine Systems, 2013, 125(9): 29-40.
- [15] QI Y Z. Chinese coastal red tide[M]. Beijing: Science Press, 2003. 齐雨藻. 中国沿海赤潮[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [16] XIA P, LU D D, ZHU D D, et al. Trends and characteristics of red tide occurrence in Zhejiang coastal waters[J]. Oceanography Research, 2007, 25(2): 47-56. 夏平, 陆斗定, 朱德弟, 等. 浙江近岸海域赤潮发生的趋势与特点[J]. 海洋学研究, 2007, 25(2): 47-56.
- [17] National Center of Ocean Standard and Metrology. Specification of oceanographic survey: Part 6 Marine biological survey: GB/T 12763. 6—2007[S]. Beijing: China Standard Press, 2007. 国家海洋标准计量中心. 海洋调查规范: 第 6 部分 海洋生物调查: GB/T 12763. 6—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [18] DYHRMAN S T, CHAPPELL P D, HALEY S T, et al. Phosphate utilization by the globally important marine diazotroph Trichodesmium[J]. Nature, 2006, 439(7072): 68-71.
- [19] HYNES A M, CHAPPELL P D, DYHRMAN S T, et al. Cross-basin comparison of phosphorus stress and nitrogen fixation in Trichodesmium[J]. Limnology and Oceanography, 2009, 54(5): 1438-1448.
- [20] WANG Z H. East and Yellow Sea Chlorophyll a and dissolved organic carbon distribution characteristics and carbon fixation intensity [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008: 1-89. 王作华. 黄东海叶绿素 a 和溶解有机碳分布特征及固碳强度初探[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008: 1-89.
- [21] BEHRENFELD M J, FALKOWSKI P G. Photosynthetic rates derived from satellite-based chlorophyll concentration[J]. Limnology and Oceanography, 1997, 42(1): 1-20.
- [22] Ministry of Water Resources of the People's Republic of China. China river sediment bulletin 2013[M]. Beijing: China Water Resources and Hydropower Press, 2014. 中华人民共和国水利部. 中国河流泥沙公报 2013[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2014.
- [23] LIU C, SHAO S, SHEN Q, et al. Effects of riverine suspended particulate matter on the post-dredging increase in internal phosphorus loading across the sediment-water interface[J]. Environmental Pollution, 2016, 211: 165-172.
- [24] HE D H, YANG G M, WANG Z F, et al. Effects of Qinshan Nuclear Power Plant on ecological environment and water quality in adjacent sea area after operation[J]. Marine Environmental Science, 1999, 18(2): 53-58. 何德华, 杨关铭, 王正方, 等. 秦山核电站运行后对邻近海域生态环境及其水质影响评价[J]. 海洋环境科学, 1999, 18(2): 53-58.
- [25] WANG Z F, GONG M, RUAN Z, et al. Characteristics of environmental chemical elements in adjacent waters of Qinshan Nuclear Power Station[J]. East China Sea Ocean, 1991, 9(2): 16-21. 王正方, 龚敏, 阮正, 等. 秦山核电站邻近水域环境化学要素特征[J]. 东海海洋, 1991, 9(2): 16-21.
- [26] GAO S Q, CHEN J F, JIN H Y, et al. Temporal distribution and eutrophication of nutrient in Hangzhou Bay and its adjacent waters [J]. Oceanography Study, 2011, 29(3): 36-47. 高生泉, 陈建芳, 金海燕, 等. 杭州湾及邻近水域营养盐的时空分布与富营养化特征[J]. 海洋学研究, 2011, 29(3): 36-47.
- [27] JIANG M, SHEN X Q. Relationship between Chlorophyll a and Nitrogen and Phosphate in Hangzhou Bay and its adjacent waters[J]. Marine Fisheries, 2004, 26(1): 35-39. 蒋玫, 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.
- [28] WANG K, CHEN J F, JIN H Y, et al. The characteristics of nutrient distribution in the Yangtze River estuary and adjacent waters[J]. Oceanography Research, 2011, 29(3): 18-34. 王奎, 陈建芳, 金海燕, 等. 长江口及邻近海域营养盐四级分布特征[J]. 海洋学研究, 2011, 29(3): 18-34.
- [29] JIANG Z, LIU J, CHEN J, et al. Responses of summer phytoplankton community to drastic environmental changes in the Changjiang (Yangtze River) estuary during the past 50 years[J]. Water Research, 2014, 54(5): 1-11.
- [30] ZHANG L J, ZANG J Y, MA Y X, et al. Study on the variation and influence of dissolved silicon in the mouth of Qiantangjiang River [J]. Marine Sciences, 2005, 39(8): 51-57. 张丽君, 臧家业, 马永星, 等. 钱塘江河口溶解硅的变化与影响研究[J]. 海洋科学, 2015, 39(8): 51-57.
- [31] BUTLER L I. Nutrient balance in the western English Channel[J]. Estuarine and Coastal Marine Science, 1979, 8(2): 195-197.
- [32] GAO S Q, LIN Y A, JIN M M, et al. Characteristics of nutrient distribution and nutrient structure in the East and Yellow Sea in spring and autumn[J]. East China Sea Ocean, 2004, 22(4): 38-50. 高生泉, 林以安, 金明明, 等. 春、秋季东、黄海营养盐的分布变化特征及营养结构[J]. 东海海洋, 2004, 22(4): 38-50.

- [33] EGGE J K. Are diatoms poor competitors at low phosphate concentrations[J]? *Journal of Marine Systems*, 1998, 16(3-4): 191-198.
- [34] LIU S M. Response of nutrient transports to water-sediment regulation events in the Huanghe basin and its impact on the biogeochemistry of the Bohai[J]. *Journal of Marine Systems*, 2015, 141: 59-70.
- [35] FOX L E, SAGER S L, WOFSY S C. Factors controlling the concentrations of soluble phosphorus in the Mississippi estuary[J]. *Limnology Oceanography*, 1985, 30: 826-832.
- [36] SKJOLDAL H R. Eutrophication and algal growth in the North Sea[R]//DELL C N F R ed. *Proceeding from: Symposium Mediterranean Seas 2000*. Genora, Italy: Istuto Scienze Ambientala Marine Santa Margherita Ligure Genova, 1993: 445-478.

Phosphate Distribution, Variation and Its Relationship With Phytoplankton Changes in the Qiantangjiang River Estuary

LI Li^{1,2}, ZANG Jia-ye², LIU Jun², LIU Wei-feng³, YIN Xiao-fei², ZHANG Bo-tao¹, RAN Xiang-bin²

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China;*

2. *Marine Ecology Research Center, The First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China;*

3. *Marine Policy Center, The First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266061, China)*

Abstract: Based on the data of comprehensive survey of four cruises from 2013 to 2014 and available historical data, the dissolved labile phosphate ($\text{PO}_4\text{-P}$) concentration, distribution, historical trend, phosphorus (P) limitation and its relationship with phytoplankton changes in the Qiantangjiang River Estuary were evaluated. The results showed that the mean concentration of $\text{PO}_4\text{-P}$ was high in winter, less high in autumn and lower in spring and summer. Under the influence of the freshwater - seawater mixing and sediment resuspension, the $\text{PO}_4\text{-P}$ concentration in spring was higher, demonstrating a character of higher $\text{PO}_4\text{-P}$ in the periphery area than that in the central area. In summer $\text{PO}_4\text{-P}$ distribution showed a trend of progressively increases from coastal areas to offshore zones, and in autumn it was higher in nearshore and lower in offshore. While in winter it was generally higher in the central part and fairly lower in other parts in the study area. $\text{PO}_4\text{-P}$ concentrations from spring to winter were fairly higher than those in the same period of the history due to the enhanced contribution of terrestrial $\text{PO}_4\text{-P}$ loading to the study area. The calculated data suggested that the phytoplankton propagation was pretty limit ($<0.3\%$) to affect the level of $\text{PO}_4\text{-P}$ concentration, the higher $\text{PO}_4\text{-P}$ concentration in Qiantangjiang River Estuary and lower biofilter effect became the main phosphate source in Eastern China Sea, exerting remarkable influence on the local environment. The N/P ratio in study area was higher ($35\sim109$), obviously higher than Redfield ratio ($\text{N/P}=16$), suggesting the existence of a potential phosphate limitation in this area. The excess DIN input and continuously enhanced N/P ratio would make the environment of study area to be particularly sensitive to the variation of $\text{PO}_4\text{-P}$. Compared with the historical data in 1989—1990, non-siliceous phytoplankton groups such as cyanobacteria appeared as dominant species, the number of phytoplankton species and their amounts were decreased, and the size of phytoplankton cells trended to be miniaturization; these dramatic changes in the number and structure of phytoplankton community may be largely related to the imbalance increase of DIN and $\text{PO}_4\text{-P}$ concentrations, as well as the nutrient structure variation.

Key words: dissolved labile phosphate; nutrient structure; phosphorus limitation; Qiantangjiang River Estuary; environment effect

Received: April 10, 2017