

# 沿岸近海营养物质收支动力学\*

## BUDGET DYNAMICS OF THE NUTRIENTS IN COASTAL WATERS

沈志良

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

沿岸近海营养物质收支动力学的研究已成为全球性的重要课题之一。H. D. 霍兰较全面地描述了营养物质在河流、大气和海洋中的转移及其通量<sup>[1]</sup>。Simpson 等 1975 年研究了纽约污水排放对 Hudson 河口营养盐收支的影响。Mackay 和 Leatherland 1976 年系统地研究了英国 Clyde 河口湾营养盐的收支。近年来,由国际地圈-生物圈计划(IGBP)组织的沿岸带陆海相互作用研究(Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone, 1994~2000,简称 LOICZ)计划已把经河流和河口输向沿岸海洋的物质通量研究列为首要行动的基本目标。这一计划已受到各国科学家的重视。英国的 LOIS(Land-Ocean Interaction Study)早在 1993 年就启动了<sup>[17]</sup>,涉及到河流、河口和沿岸带,包括营养盐的研究。美国科学家 Alexander, R. B. 等<sup>[7]</sup>根据大西洋沿岸 104 个河流监测站的数据,报道了输入大西洋  $\text{NO}_3\text{-N}$  通量年和季节的变化。俄国科学家 Gordeev, V. V. 等<sup>[12]</sup>讨论了欧亚地区数十条河流中营养盐向北冰洋输送的情况。在我国,由国家自然科学基金委员会资助的重点项目“长江河口陆海相互作用研究”(1997~2000)正在运行中,有关营养盐入海通量是其研究的重点之一。

### 1 营养物质的输入

陆源输入是沿岸近海营养物质最重要的来源,它包括直接和间接两个途径,直接入海途径主要是沿海地区工、农业和生活污水直接排入,船舶和海洋工程排污等。间接途径主要通过河流把天然风化物质和沿岸污染物质输入海洋。大气输入也是近海营养物质的主要来源之一。

#### 1.1 河流输入

河流是沿岸近海营养物质最主要的输入源,Si 在天然水中以溶解的  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  和悬浮的  $\text{SiO}_2$  两种形式存在,主要来源于矿物的风化作用,几乎与污染无关,因此,一些河流中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  含量相差并不很大,如 Meybeck 等 1984、1988 年报道,卢瓦尔河(法国) $\text{SiO}_3\text{-Si}$  浓度为  $163.3\mu\text{mol/L}$ ,刚果河和亚马逊河分别为  $165$

$\mu\text{mol/L}$  和  $115\mu\text{mol/L}$ 。河流输送是决定海洋 Si 含量的主要因素,全世界每年从河流输入海洋的溶解  $\text{SiO}_2$  约为  $6\times 10^8\text{t}$ <sup>[1]</sup>。也有相当数量的含 Si 物质是由陆地冲洗和风吹刮入海的。除了风化作用以外,P 和 N 的来源与人类活动密切相关,因此在那些工业化高度发达的地区,河流中 P 和 N 的浓度远高于不发达地区。如 Ho 和 Barrett 1977 年报道,密西西比河  $\text{PO}_4\text{-P}$  和  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度分别为  $2.8\mu\text{mol/L}$  和  $160\mu\text{mol/L}$ ; Anon 1978 年报道,莱茵河  $\text{PO}_4\text{-P}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  和  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度分别为  $12\mu\text{mol/L}$ ,  $290\mu\text{mol/L}$  和  $90\mu\text{mol/L}$ ; Hellmann 1987 年报道莱茵河三者浓度则分别为  $2.3\mu\text{mol/L}$ ,  $39.5\mu\text{mol/L}$  和  $109\mu\text{mol/L}$ 。Bennekorn 等 1978 年报道了刚果河, Meybeck 1984 年报道了亚马逊河,  $\text{PO}_4\text{-P}$  和  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度仅分别为  $0.70\mu\text{mol/L}$ ,  $6.5\mu\text{mol/L}$  和  $0.50\mu\text{mol/L}$ ,  $10\mu\text{mol/L}$ 。中国一些主要河流中营养盐浓度较高,据沈志良报道,80 年代中期长江下游  $\text{SiO}_3\text{-Si}$ ,  $\text{PO}_4\text{-P}$  和  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度分别为  $115\mu\text{mol/L}$ ,  $0.66\mu\text{mol/L}$  和  $57.1\mu\text{mol/L}$ ; 李全生等 1986 年, Shen Zhiliang 等 1988 年报道,同期黄河下游以上三者浓度分别为  $116\mu\text{mol/L}$ ,  $0.99\mu\text{mol/L}$  和  $134\mu\text{mol/L}$ 。

营养盐与河流流量之间的关系被许多学者研究。Brooker 和 Johnson 1984 年建立了 12 条威尔士河流  $\text{NO}_3\text{-N}$  平均浓度与年径流量之间的负相关关系,但发现在 7 条河流中,  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度与流量变化呈正相关关系。Echeandia 等<sup>[10]</sup>利用多元回归方法讨论了 Lea 河(西班牙) $\text{NH}_3\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4\text{-P}$ , TP,  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  与流量的关系。Van Dijk 等<sup>[16]</sup>,对莱茵河下游水流量调节 N 和 P 浓度进行了长期观察,得到了一个统计学模型来解释它们的浓度变化。Tweed 河(苏格兰)中溶解 N, P, Si 和有机 C 浓度由于水文和生物过程的相互作用而与河流流量之间呈复杂的关系<sup>[14]</sup>。沈志良等 1989 年、1992 年报道,1984 年黄河河口垦利站  $\text{NO}_3\text{-N}$  和  $\text{PO}_4\text{-P}$

\* 中国科学院重点项目 KZ952-S1-421 号;国家自然科学基金资助项目 49876020 号;中国科学院海洋研究所调查研究报告第 3586 号。

收稿日期:1998-05-26;修回日期:1998-08-10

P 输出通量与径流量呈显著正相关,1985~1986 年长江河口  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4\text{-P}$  和  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的输出通量也与径流量呈显著正相关,  $\text{NH}_3\text{-N}$  则为负相关。

工业(如食品、造纸和化学等)和生活污水排放对近海水域的污染愈来愈严重。污水携带大量生源有机物质和营养盐入海,其中大部分有机物在细菌作用下分解成  $\text{CO}_2$  和 N, P 化合物。由于人类活动的影响,河流和近海营养盐含量急剧增加。Muscutt 和 Withers<sup>[13]</sup>对英格兰和威尔士 98 条河流测定的结果,有 28 条河流  $\text{PO}_4\text{-P}$  浓度中值超过  $3.1 \mu\text{mol/L}$ , 16 条河流高达  $31.3 \mu\text{mol/L}$  以上。河流中高浓度的  $\text{PO}_4\text{-P}$  与合成洗涤剂的广泛使用关系极大。顾宏堪等 1981 年报道,长江口 80 年代比 60 年代无机 N 高约 4 倍。胶州湾中、东部水域,90 年代比 60 年代,无机 N 增加了 5 倍,  $\text{PO}_4\text{-P}$  增加了 2 倍<sup>[2]</sup>。渤海湾 N 和 P 也有显著增加<sup>[3]</sup>。Meybeck 1982 年根据世界江河中营养盐的自然本底估算,每年由河流输入沿岸近海的营养物质, TDN 为  $14.6 \times 10^6 \text{ t}$ (其中,  $\text{NO}_3\text{-N}$  为  $4 \times 10^6 \text{ t}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  为  $0.05 \times 10^6 \text{ t}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$  为  $0.5 \times 10^6 \text{ t}$ , DON 为  $10 \times 10^6 \text{ t}$ ),  $\text{PO}_4\text{-P}$  和 TDP 分别为  $0.4 \times 10^6 \text{ t}$  和  $1.0 \times 10^6 \text{ t}$ ; Duce 等 1991 年, Galloway 等<sup>[11]</sup>估算 TDN 为  $(14 \sim 35) \times 10^6 \text{ t}$ 。由于污染引起的净增加量, Meybeck 1982 年估算, TDN 为  $7.0 \times 10^6 \text{ t/a}$ , Duce 等 1991 年, Galloway 等<sup>[11]</sup>估算为  $(7 \sim 35) \times 10^6 \text{ t/a}$ , Meybeck 1982 年估算,  $\text{PO}_4\text{-P}$  和 TDP 分别为  $0.4 \times 10^6 \text{ t/a}$  和  $1.0 \times 10^6 \text{ t/a}$ 。

农业用化肥损失以及水土流失也是沿岸近海 N 和 P 的重要来源之一,其中一部分也是通过河流输入海洋的。半个世纪以来,世界 N 肥使用量以惊人的速度递增, Jenkinson 1990 年报道,从 1946 年~1956 年~1966 年~1976 年~1986 年,世界 N 肥产量分别从  $2.4 \sim 7.3 \sim 21.5 \sim 45.9 \sim 75.6 \times 10^6 \text{ t N}$ , 1986 年 N 肥产量大约占全球陆地总 N 输入的 1/4。Smith 等 1982; Toner 和 Lennex, 1980; McDonald 和 Splinter, 1982; Brooker 和 Johnson, 1984; Berankova 和 Ungerman, 1996 年<sup>[9]</sup>发现河水中  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度与 N 肥的使用量呈明显的正相关关系。化肥一般是可溶性的速效肥,易被雨水冲刷而流失于水体。由于 N 过剩引起河口富营养化已经成为国际上的一个普遍问题。

## 1.2 大气输入

大气输入包括干沉降和湿沉降,据 Warneck 1988 年估计,通过降水输入到地球陆地表面的无机 N 大约占全部输入的 2/3。

陆地降水中的 N 和 P 由地下和地表径流间接输

入近海水域。Bashmakova 等 1969 年报道,在干净的大气降水中  $\text{PO}_4\text{-P}$  含量为  $0.01 \sim 0.19 \mu\text{mol/L}$ ,而在污染的雨水中,由于部分尘埃的溶解,其含量可升至  $0.64 \sim 1.94 \mu\text{mol/L}$ ,如 Service Hydrologique National 1978 年报道,瑞士的 Hausen,降水中  $\text{PO}_4\text{-P}$  和 DOP 含量分别达  $1.65 \mu\text{mol/L}$  和  $1.16 \mu\text{mol/L}$ 。洁净雨水中 N 含量并不高,如 Zeman 1975 年报道英国的 Columbia 降水中的  $\text{NO}_3\text{-N}$  和  $\text{NH}_3\text{-N}$  仅为  $0.39 \mu\text{mol/L}$  和  $0.69 \mu\text{mol/L}$ ;加拿大的 Resolute 和北极点  $\text{NO}_3\text{-N}$  含量分别为  $1.7 \mu\text{mol/L}$  和  $5.8 \mu\text{mol/L}$ <sup>[15]</sup>;黄衍初等 1986 年报道,喜马拉雅海拔 5 000 m 降雪中  $\text{NO}_3\text{-N}$  为  $4.4 \mu\text{mol/L}$ 。Meybeck 1982 年估计,世界陆地未受污染地区大气降水中 N 的平均含量为:  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $12.5 \mu\text{mol/L}$ ;  $\text{NH}_3\text{-N}$ ,  $16.0 \mu\text{mol/L}$ ; DON,  $16.0 \mu\text{mol/L}$ ;  $\text{PO}_4\text{-P}$  和 DOP 均为  $0.16 \mu\text{mol/L}$ ,全世界每年大约有  $99\,000 \text{ km}^3$  的降水落到大陆表面,由此可以估算每年通过大气降水输到陆地的  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$ , DIN, DON,  $\text{PO}_4\text{-P}$  和 DOP 分别为  $17.3 \times 10^6 \text{ t}$ ,  $22.3 \times 10^6 \text{ t}$ ,  $40.1 \times 10^6 \text{ t}$ ,  $22.3 \times 10^6 \text{ t}$ ,  $0.5 \times 10^6 \text{ t}$  和  $0.5 \times 10^6 \text{ t}$ 。由于人类活动的影响,如工业交通污染、化肥损失和空气中尘埃以及动植物过程中释放的物质等,其中化肥损失达占使用量的 50%~60%,以气态损失(挥发和反硝化)为主<sup>[4]</sup>。降水中的营养盐含量已成倍增加。Megnien 1976 年报道,法国巴黎降水中曾测得  $\text{NO}_3\text{-N}$  和  $\text{NH}_3\text{-N}$  含量分别为  $69.3 \mu\text{mol/L}$  和  $99.3 \mu\text{mol/L}$ 。黄美元 1993 年报道,1985~1986 年中国 27 个站降水中二者平均含量高达  $23.9 \mu\text{mol/L}$  和  $100 \mu\text{mol/L}$ ;美国 7 个站降水中二者分别为  $32.3 \mu\text{mol/L}$  和  $21.6 \mu\text{mol/L}$ 。

由大气降水输入海洋的 P 和 N,一部分由陆地降水被径流带入,另一部分则直接降落在沿岸近海水域。每年约有  $324\,000 \text{ km}^3$  的降水落到海洋表面。根据近海降水量和降水中 P 和 N 的含量,即可估算由降水输入的 P, N 通量。霍兰估算通过降水进入海洋的 DIN 为  $(45 \pm 25) \times 10^6 \text{ t/a}$ <sup>[1]</sup>; Duce 等 1991 年 Galloway 等<sup>[11]</sup>估算,进入海洋的 DIN 为  $(28 \sim 70) \times 10^6 \text{ t/a}$ 。Cornell 等<sup>[9]</sup>估算了通过降水输入海洋的 DON 通量为  $(28 \sim 84) \times 10^6 \text{ t/a}$ 。如果  $\text{PO}_4\text{-P}$  浓度按  $0.16 \mu\text{mol/L}$  计,则随降水进入海洋的  $\text{PO}_4\text{-P}$  通量为  $1.6 \times 10^6 \text{ t/a}$ 。人类活动产生的 N 通过大气输送到海洋已经愈来愈受到人们的关注。Duce 等和 Galloway 等认为输入海洋的 DIN 一半来源于污染的影响。计算机模拟显示,切萨皮克湾水体中 N 污染物约有 25%来自远方的宾夕法尼亚西部,俄亥俄和肯塔基的空气污

染<sup>[6]</sup>。Knap 等 1986 年和 Owens 等 1992 年发现北美的污染物通过大气和降水输送到马尾藻海,能显著提高那里新的初级生产。

### 1.3 海洋生物固氮

海洋生物固氮是将元素 N 直接还原为铵态 N 的过程,也是海洋中化合 N 的来源之一。固氮生物主要是蓝藻和细菌,沿岸海域沉积物表面或附在海草上的蓝藻固氮活性较大。一般认为海洋中生物固氮能力是很有限的。

## 2 营养物质输出

营养物质进入沿海近岸水域后,其输出包括输送到外海,生物、沉积和大气输出等。

### 2.1 通过河口向大海输送

在营养盐从陆地(主要是河流)向海洋输送过程中,物理混合和稀释扩散是最重要的过程,大部分营养盐被输送到外海,因此它们从河口近岸到外海的分布有明显的浓度梯度,一般浓度随盐度升高而下降,其输送和分布与潮汐、风、海流和河水径流等水动力因素以及生物、化学过程有关,其垂直输送还与水文跃层密切相关。营养盐在河口的转移过程被广泛地研究。Edmond 等 1985 年;Meybeck 等 1988 年;沈志良等 1992 年;张经 1994 年;Eyre 1994 年等的研究表明它们在不同河口,甚至在同一河口的不同水期,均具有不同的保守和非保守行为。营养盐入海通量的计算,对于保守元素即为河流流量与元素在河口淡水端浓度的乘积,对于非保守元素,则应扣除其转移部分。于圣睿等 1988 年报道了有关这方面研究有河口区现场调查法、实验室模拟法和数学模拟法等方法。

### 2.2 生物和非生物移出

营养盐的生物移出是近海水域主要的转移过程之一。入海的  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  主要为硅藻所消耗,并形成硅质介壳,部分沉入海底,放射虫也消耗  $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 。在大洋水中,浮游植物以 16 : 1 的比值从海水中移出 N 和 P,在近海往往大于或小于这一比值。河口近海区,由于人类活动和特定环境的影响,N,P 原子比并不完全反映浮游植物对它们的吸收比例或有机物氧化分解的比例,如沈志良等,1992 年和 1989 年对长江口和黄河口的研究,认为较高的 N,P 比主要是由于河水输送大量无机 N 入海的结果。在水浅和生物活动强烈的水域,浮游植物往往优先吸收  $\text{NH}_3\text{-N}$ 。不同粒级的浮游植物对不同形态的 N 吸收也不同,如焦念志 1993 年报道,在胶州湾,超微型浮游植物( $<2\ \mu\text{m}$ )对

$\text{NH}_3\text{-N}$  的吸收通量最高,而网采浮游植物偏好于  $\text{NO}_3\text{-N}$ 。由于沿岸水域水浅,有机 N 只能少量地被分解便进入沉积物。有关  $\text{PO}_4\text{-P}$  在河口近海的生物移出,Meybeck 等 1988 年;Lebo 1990 年报道了浮游生物移出,McComb 和 Lukatelich 1986 年;Lucotte 1989 年报道了大型水生植物移出,Berman 1983 年;Lebo 1990 年报道了细菌移出。P 最终以生物碎屑和浮游动物、鱼类及海洋哺乳动物排泄的粪便的组份离开海洋。沿岸藻和底栖藻类也能从海水中移去营养盐。根据 Nedwell 的报道,在浅的河口,底栖初级生产可能大于浮游的初级生产。浮游植物为浮游动物提供食物,因此,随着食物链每一环节的繁殖生长,它的前一环节中营养盐的浓度便减少。营养盐参与生物生产过程并最终转化为生产力。

$\text{SiO}_3\text{-Si}$  的非生物转移主要是通过悬浮粘土矿物的吸附进行的。如 Bien 等 1958 年;Liss 和 Spenser 1970 年分别报道了密西西比河和北威尔士康韦河口等都有过  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的非生物转移,其中前者全部为非生物转移,后者则是 10 %~20 %的非生物转移。这样的河口水中一般均含有大量的悬浮体。也有许多河口,如 Kobayashi 1967 年,在 Kiso 和 nagara 河口;Dengler 1973 年,在 New England 河口;Boyle 等 1974 年在 Merrimack 河口,均未发现  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  有生物或非生物转移。关于  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  转移的地球化学过程是非常复杂的,因此在许多研究中,并没有得到满意的解释。自 1954~1989 年间,众多学者研究了  $\text{PO}_4\text{-P}$  的非生物转移包括被 Fe 和 Mn,Al 的氧化物和氢氧化物所吸附;被悬浮粘土矿吸附;被有机物所吸附;形成无机一磷酸盐矿。Eyre 1994 年发现许多河口既存在  $\text{PO}_4\text{-P}$  的生物转移,又存在非生物转移,并且几种非生物转移兼而有之。 $\text{NH}_3\text{-N}$  也能为粘土矿吸附并进入沉积物。

### 2.3 大气输出

通过海气界面向大气输送营养盐,其途径是海水蒸发、风浪将海水水滴喷溅到大气以及海水气泡破裂时将水花射入大气等。上述迁移过程与温度、风浪大小以及海水微表层膜等有关。从海洋表面微层蒸发的水分中磷酸盐平均含量为  $0.1\ \mu\text{mol/L}$ 。Williams 等 1967,1986 年;De Souza-Lima 和 Romano 1983 年报道,海洋表面微层能富集海水中的营养盐和有机物等。Williams 等在加利福尼亚湾和加利福尼亚亚加西海岸收集的微表层样品中,DON,DOP, $\text{NO}_3\text{-N}$ , $\text{NO}_2\text{-N}$ , $\text{NH}_4\text{-N}$  和  $\text{PO}_4\text{-P}$  平均富集因子分别为 1.5~1.6,2.2~3.0,1.1~1.7,1.4~3.8,1.0~4.7 和 0.9~

1.0. 近年来,我国海洋科学家,如洪华生 1988 年;张正斌等 1996 年<sup>[5]</sup>也开展了海洋微表层营养物质的研究工作。

N 的反硝化作用(Denitrification)导致向大气排放  $N_2O$  和  $N_2$ ,是海洋中化合 N 的主要输出之一。反硝化作用是指在缺氧的条件下,海水或沉积物中  $NO_3-N$  被还原直接生成  $N_2O$  和  $N_2$  的过程。据 Jenkinson 1990 年估计,来自海洋的  $N_2O$  约为  $(2 \pm 1) \times 10^6$  t N/a。Campbell 1977 年; Nedwell 1982 年; Billen 1982 年; William 和 Mark 1987 年报道了有关反硝化研究。Nedwell 1975 年证实了河口底栖反硝化。通过对英国许多河口的调查, Nedwell 等发现从河流输入河口相当比例的 N(高达 50%)通过海底反硝化转移。反硝化速率与沉积物中氧化还原电位、 $NO_3-N$  含量和有机物含量等有关。用于反硝化的  $NO_3-N$  来自于水体中高浓度的  $NO_3-N$  或者有机物分解后  $NH_3-N$  的硝化。

沿岸近海营养物质收支动力学涉及到生物地球化学、大气科学、海洋科学和生态学等,是一个很复杂的问题,一般定性研究多,定量研究少,估算较粗糙,各个环节的动力学过程模式均应建立起来。对于营养物质转移和界面交换的机理与速度有许多尚不清楚,还需要进一步探索,特别酶分析方法学的突破。应在世界各主要河口和沿岸近海水域建立长期定时定点观测站,并开展营养物质收支平衡的联网研究。采样和分析方法的规范化和实验室数据定期互校是至关重要的。

## 主要参考文献

- 1 H. D. 霍兰著。初汉平等译。大气和海洋化学。北京:科学出版社,1986。
- 2 沈志良。海洋科学,1997,1:60~64
- 3 沈志良。海洋科学集刊,1999,41:51~59
- 4 朱兆良、文启孝。中国土壤氮素。南京:江苏科学出版社,1990。216~228
- 5 张正斌。南沙群岛海区化学过程研究。北京:科学出版社,1996。
- 6 郑小石译(Sasha Nemecek 著)。科学,1996,5:65~66
- 7 Alexander, R. B. *et al.*. *Biogeochemistry*, 1996, **33**(3):149~177
- 8 Berankova, D., Ungerman. *J. Water Sci. Technol.*, 1996, **33**(4/5):127~135
- 9 Cornell, *et al.*. *Nature*, 1995, **376**(20):243~246
- 10 Echeandia, A. *et al.*. *Chem. Ecol.*, 1996, **12**(3):171~186
- 11 Galloway, J. N. *et al.*. *Global Biogeochem. Cycles*, 1995, **9**:235~252
- 12 Gordeev, V. V. *et al.*. *American Journal of Science*, 1996, **296**(6):664~691
- 13 Muscutt, A. D., Withers, P. J. A.. *Water Research*, 1996, **30**(5):1258~1268
- 14 Neal, C. *et al.*. *Sci. Total Environ.*, 1997, 194/195:193~205
- 15 Shen Zhiliang. *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 1996, **14**(4):303~307
- 16 Van Dijk, G. M. *et al.*. *Arch. Hydrobiol., Suppl.*, 1996, 113:99~109
- 17 Wilkinson, W. B. *et al.*. *Sci. Total Environ.*, 1997, 194/195:5~14