

天津近岸海域氮磷营养盐分布及富营养化评价

王晓宇^{1,2}, 杨红生¹, 孙金生³, 王清¹

(1. 中国科学院 海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 天津市水产研究所, 天津 300221; 3. 天津师范大学 化学与生命科学学院, 天津 300387)

摘要: 通过对 2007 年 10 月至 2008 年 8 月期间天津近岸海水的理化因子和营养盐含量的检测, 分析讨论了天津近岸海域营养盐含量的时空变化、富营养化水平和营养级类型。结果表明, 2007 年 10 月无机氮、无机磷和 COD 均达到最高值。整个调查期间, 无机氮的含量较高, 普遍超过第四类海水水质标准, 其中夏秋季高于冬春季, 可能是因为夏秋季陆源径流量较大所致。无机磷的含量相对较低, N/P 值显示无机磷可能成为海域浮游植物生长的限制因子, 营养级评价结果显示 2008 年 8 月海域处于磷中等限制潜在性营养状态。除了 2008 年 3 月蔡家堡外, 其余调查月份营养指数 E 值均大于 1, 水体处于富营养化状态, 其中 2007 年 10 月 E 值最高, 达到了 64。

关键词: 无机氮; 无机磷; 富营养化; 营养指数; 营养级评价

中图分类号: X834 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2011)09-0056-06

天津近岸海域位于渤海湾西部, 海岸线长 153 km, 是渤海的重要组成部分。天津市作为九河下梢和环渤海经济区的龙头, 随着海洋经济的高速发展, 本地和上游陆源污染物质大量排入海, 使天津近岸海域环境污染问题日趋严重, 赤潮现象时有发生^[1]。海水中的营养盐是海洋浮游植物生长所必须的, 它们在控制海洋植物的生长和海洋初级生产力等方面起着重要的作用。但是过量的营养盐排入海, 可能会导致海水富营养化, 从而使生态系统失衡, 影响海水质量和海域的使用, 造成巨大的经济损失。近年来, 无机氮和活性磷酸盐已经成为天津近岸海域乃至全国沿海海域的主要环境污染物^[2-5]。

关于天津近岸海域水质状况、溶解氧分布特征、赤潮的发生和浮游植物生长特性等方面的研究, 多见报道^[1,6-8]。但是, 对整个天津近岸海域氮磷污染特征以及富营养化程度评价的研究鲜见报道。本研究在对天津近岸海域海水理化因子和营养盐含量周年调查的基础上, 分析了海水氮磷营养盐含量的季节变化和空间分布特征, 评估了海域富营养化程度和营养级类型。研究结果可以为揭示该海域赤潮发生发展的机理, 建立赤潮监测和预报的方法, 进行海洋污染防治等提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 调查站位分布

天津近海海域污染主要来自三个方面, 一是陆

源污染, 二是海上活动污染, 三是大气沉降和海流输运。陆源污染主要是入海河流和排污口携带的城市生活和工业污水, 沿岸海水养殖业过剩饵料和药物等污染物; 海上活动污染主要是指海洋石油平台和港口船舶排污等。本研究结合天津沿岸污染源分布和工业开发等历史资料^[1,6], 设置了天津汉沽区蔡家堡、塘沽区高沙岭和大港区马棚口三个调查站位(蔡家堡: 39°12'54.36"N, 117°48'20.16"E; 高沙岭: 38°50'16.80"N, 117°37'57.72"E; 马棚口: 38°45'6.84"N, 117°35'11.94"E), 三个站位均处于负 2 m 等深线位置, 离岸距离分别为 2.16、3.44、3.17 km。三个采样站位分布见图 1。

1.2 样品采集

本调查从 2007 年 10 月到 2008 年 8 月, 每两个月或三个月采集 1 次表层(0.5 m)海水, 每个站位设置 3 个平行, 水样经预先灼烧过的 0.45 μm Whatman GF/F 玻璃纤维素膜过滤后置于玻璃样品瓶中, 4 °C 冷藏保存并迅速带回实验室, 24 h 内进行水质分析。采

收稿日期: 2010-09-07; 修回日期: 2011-04-12

基金项目: 国家海洋公益性行业科研专项资助项目(200805069); 国家自然科学基金委创新研究群体科学基金项目(40821004); 中国科学院创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q07-03); 国家海洋局海洋公益性重点项目(201005009); 天津市科技兴海项目(kx2010-4)

作者简介: 王晓宇(1980-), 女, 汉族, 重庆江津人, 博士, 助理研究员, 主要从事海洋环境生态学研究, 电话: 022-88251120, E-mail: heyxiaoyu@163.com; 杨红生, 通信作者, 研究员, 电话: 0532-82898620, E-mail: hshyang@qdio.ac.cn

集样品的同时监测海水温度、盐度和 pH(分别用表层水温表、手持折光仪和 pH 计测定)。

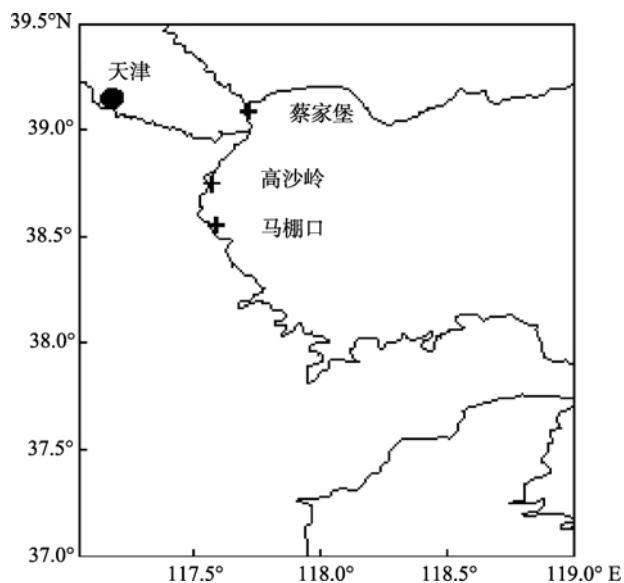


图 1 天津近岸海域调查站位分布图

Fig. 1 Investigation positions in Tianjin coastal area

1.3 水质分析

水质分析按照《海洋监测规范》(GB17378.7-2007)提供的方法进行^[9], 其中, 硝酸盐(NO₃⁻-N)测定采用锌-镉还原法, 亚硝酸盐(NO₂⁻-N)测定采用萘乙二胺分光光度法, 氨氮(NH₄⁺-N)测定采用次溴酸盐氧化法, 磷酸盐(PO₄³⁻-P)测定采用磷钼蓝分光光度法,

表 1 海水水质标准(mg/L)

Tab. 1 Standard of seawater quality (mg/L)

项目	第一类	第二类	第三类	第四类
无机氮(以 N 计)	0.20	0.30	0.40	0.50
活性磷酸盐(以 P 计)	0.015	0.030	0.030	0.045
化学需氧量(COD)	2	3	4	5

表 2 营养级的划分标准

Tab. 2 Standard of potential eutrophication

级别	营养级	无机氮 DIN (mg/L)	无机磷 DIP (mg/L)	N/P
	贫营养	< 0.2	< 0.03	8 ~ 30
	中度营养	0.2 ~ 0.3	0.03 ~ 0.045	8 ~ 30
	富营养	> 0.3	> 0.045	8 ~ 30
P	P 限制中度营养	0.2 ~ 0.3	-	> 30
P	P 中等限制潜在性营养	> 0.3	-	30 ~ 60
P	P 限制潜在性营养	> 0.3	-	> 60
N	N 限制中度营养	-	0.03 ~ 0.045	> 8
N	N 中等限制潜在性营养	-	> 0.045	4 ~ 8
N	N 限制潜在性营养	-	> 0.045	< 4

化学耗氧量(COD)测定采用碱性高锰酸钾法, 总溶解无机氮(DIN)为前三项之和。

1.4 统计方法

采用 SPSS13.0 软件中单因子方差分析和多重比较分析水质指标在采集站位之间的差异, 以 $P < 0.05$ 作为差异显著水平。

1.5 营养盐含量的评价

按照海域的不同使用功能和保护目标, 国家海水水质标准(GB 3097-1997)将海水水质分为四类, 其关于营养盐含量的评价标准见表 1。

1.6 富营养化评价

富营养化的评价方法有营养指数法^[10]、Shenna 指数法^[11]和浮游植物群落结构指数法^[12]等多种方法。本文采用应用比较广泛的营养指数法, 评价公式如下:

$$E = \frac{\text{COD} \times \text{无机氮} \times \text{无机磷}}{4500} \times 10^6$$

其中, COD、无机氮和无机磷的浓度单位为 mg/L。

当 $E \geq 1$ 时, 可认为水体处于富营养状态。E 值越高, 富营养化程度越严重。

此外按照郭卫东等^[13]提出的基于 N/P 值的一种新的富营养化分级标准及相应的评价模式, 进一步评价营养级类型, 其营养级划分原则见表 2。

2 实验结果

2.1 天津近岸海水营养盐含量的空间分布和季节变化

天津近岸海水理化因子和营养盐含量的调查结果见表 3, 无机氮的浓度范围为 0.114 ~ 0.857 mg/L, 无机磷的浓度范围为 0.007 ~ 0.069 mg/L, COD 的浓度范围为 2.56 ~ 5.42 mg/L, 本调查中三者的含量均为 2007 年 10 月份高于其他月份。

无机氮的含量在 2007 年 10 月, 2008 年 5 月(马棚口除外)和 2008 年 8 月均超过第四类海水水质标准; 而 2007 年 12 月和 2008 年 3 月无机氮的含量相对较低, 属于第二类和第三类海水水质, 其中 2008 年 3 月蔡家堡的海水无机氮属于第一类海水水质。从站位分布来讲, 总的来说, 汉沽蔡家堡的无机氮含量要高于其他两个调查站位。

无机磷的含量除了 2007 年 10 月超过第四类海水水质标准外, 其余均低于第三类海水水质标准, 个别站位在 2007 年 12 月, 2008 年 3 月和 2008 年 5 月达到了第一类海水水质标准。

COD 的含量在 2007 年 10 月和 12 月均超过第三类海水水质标准, 而在 2008 年 3 月(高沙岭除外)、5 月和 8 月均低于第二类海水水质标准。

调查期间, 天津近岸海域的 DIN 主要由硝酸盐构成, 各季节的占有比例在 31% ~ 66%, 平均值是 51%, 亚硝酸盐的占有比例在 2% ~ 16%, 平均值是 11%, 铵盐的占有比例在 19% ~ 67%, 平均值是 38%。DIN 中各组分的构成见图 2。铵盐、亚硝酸盐和硝酸盐的季节变化范围分别是 0.090 ~ 0.285 mg/L, 0.001 ~ 0.158 mg/L 和 0.005 ~ 0.572 mg/L, 平均值分别为 0.157、0.053、0.269 mg/L(图 3)。

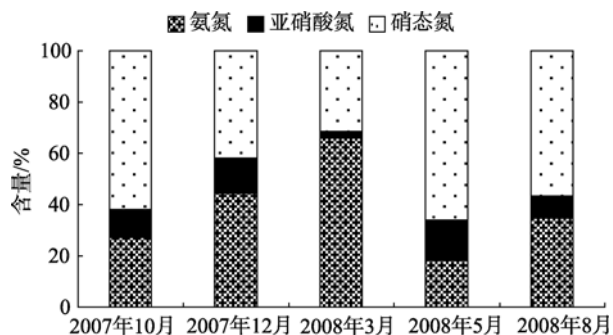


图 2 DIN 中各组分占有比例的季节变化

Fig. 2 Seasonal variations of the percentages of $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, and $\text{NO}_2\text{-N}$ in DIN

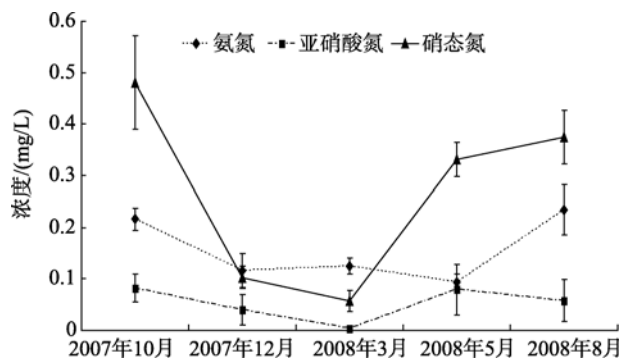


图 3 铵盐、亚硝酸盐和硝酸盐的季节变化

Fig. 3 Seasonal variations of $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$

2.2 天津近岸海域富营养化水平、营养盐结构特征及营养级类型

根据营养指数法评估得出, 除了 2008 年 3 月蔡家堡外, 其余调查月份所有站位海水的营养指数 E 值均大于 1, 认为水体处于富营养化状态, 其中 2007 年 10 月明显高于其他月份, E 值最高达到了 64(图 4)。N/P 值最高出现在 2008 年 5 月, 为 62.89, 最低出现在 2008 年 3 月, 为 10.36, 基于 N/P 值的评估, 海域营养级类型主要为富营养或者 P 中等限制潜在性营养(表 3)。

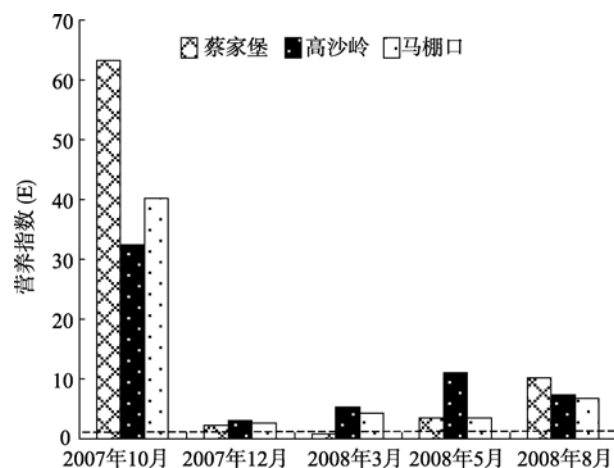


图 4 天津近岸海水营养指数(图中虚线为 $E=1$)

Fig. 4 Eutrophication indexes of Tianjin coastal seawater

3 讨论

调查期间天津近岸海域无机氮的含量一直处于较高水平, 大部分值超过了富营养化标准的上限 (DIN: 0.3 mg/L), 最高值达到了富营养化标准上限的 2.9 倍, 说明 DIN 是天津近岸海域的主要环境污染物之一。杨志^[14]综合评估了历年来(1999 年 ~ 2004

表 3 天津近岸海域水质调查结果及营养级评价

Tab. 3 Results of water quality and assessments of nutrient type in Tianjin coastal area

时间 (年-月)	站位	pH	盐度	水温 ()	总无机氮 (mg/L)	无机磷 (mg/L)	COD(mg/L)	N/P	营养级
2007-10	蔡家堡	7.98 ± 0.02	31.05 ± 1.25	12.8	0.857 ± 0.055 ^b	0.069 ± 0.015 ^b	4.84 ± 0.15 ^b	12.42	III
	高沙岭	7.89 ± 0.03	28.13 ± 2.67	12.0	0.812 ± 0.022 ^b	0.045 ± 0.004 ^a	4.00 ± 0.17 ^a	18.04	III
	马棚口	7.76 ± 0.01	31.55 ± 0.65	11.2	0.670 ± 0.037 ^a	0.050 ± 0.009 ^{ab}	5.42 ± 0.14 ^c	13.40	III
	平均值	7.88	30.24	12.0	0.780	0.055	4.75	-	-
2007-12	蔡家堡	7.95 ± 0.05	32.77 ± 1.34	0.2	0.328 ± 0.032 ^b	0.007 ± 0.002 ^a	4.31 ± 0.46 ^a	46.86	V _P
	高沙岭	7.96 ± 0.05	-	2.4	0.203 ± 0.005 ^a	0.018 ± 0.003 ^b	4.10 ± 0.09 ^a	11.28	II
	马棚口	7.88 ± 0.02	29.73 ± 1.17	1.6	0.249 ± 0.014 ^a	0.011 ± 0.005 ^a	4.49 ± 0.02 ^a	22.64	II
	平均值	7.93	31.25	1.4	0.260	0.012	4.30	-	-
2008-03	蔡家堡	8.08 ± 0.03	32.00 ± 0.60	11.0	0.114 ± 0.007 ^a	0.011 ± 0.002 ^a	2.67 ± 0.39 ^a	10.36	I
	高沙岭	8.09 ± 0.02	27.23 ± 0.45	14.0	0.206 ± 0.010 ^b	0.018 ± 0.006 ^{ab}	4.36 ± 0.13 ^b	17.00	II
	马棚口	7.68 ± 0.08	30.60 ± 0.72	7.8	0.241 ± 0.012 ^b	0.022 ± 0.04 ^b	2.69 ± 0.12 ^a	14.59	II
	平均值	7.95	29.94	10.9	0.187	0.017	3.24	-	-
2008-05	蔡家堡	7.77 ± 0.02	30.60 ± 0.72	17.2	0.566 ± 0.023 ^a	0.009 ± 0.002 ^a	2.96 ± 0.29 ^a	62.89	VI _P
	高沙岭	8.43 ± 0.02	28.83 ± 1.80	19.0	0.508 ± 0.014 ^{ab}	0.030 ± 0.011 ^b	2.72 ± 0.15 ^a	14.11	III
	马棚口	7.70 ± 0.04	27.23 ± 0.45	18.0	0.447 ± 0.019 ^a	0.014 ± 0.002 ^a	2.56 ± 0.27 ^a	31.93	V _P
	平均值	7.97	28.89	18.0	0.507	0.018	2.75	-	-
2008-08	蔡家堡	8.75 ± 0.05	25.27 ± 0.60	32.6	0.734 ± 0.022 ^b	0.023 ± 0.004 ^a	2.75 ± 0.06 ^a	31.93	V _P
	高沙岭	8.52 ± 0.39	26.93 ± 0.81	32.4	0.637 ± 0.030 ^a	0.019 ± 0.003 ^a	2.78 ± 0.06 ^a	33.53	V _P
	马棚口	8.26 ± 0.37	25.67 ± 1.06	30.8	0.633 ± 0.019 ^a	0.017 ± 0.003 ^a	2.83 ± 0.09 ^a	37.24	V _P
	平均值	8.51	25.96	31.9	0.668	0.020	2.79	-	-

注: a, b, c 表示同一采样时间不同站位之间的差异(差异显著水平: $P < 0.05$); - 表示此处数据缺省

年)天津近岸海水无机氮的监测结果,认为无机氮处于高污染风险。本研究中夏秋季节无机氮的含量高于冬春季节,最高值出现在2007年10月,2008年8月,三个站位中汉沽蔡家堡的含量最高,这可能是因为夏秋季节陆源径流量较大,而汉沽蔡家堡位于蓟运河和永定新河附近^[15],全流域的工业废水和城镇生活污水排入河道,农用化肥未经植物利用的部分经雨水冲刷淋洗也进入河道,此外汉沽附近的养殖废水排放,使大量氮磷营养盐经地表径流^[16]进入海洋,从而导致无机氮的含量较高,超过了第四类海水水质标准。

对无机氮的组成结构分析表明,硝酸盐是无机氮的主要组成部分。从季节变化来看,3月份氨氮所占比例最高,是因为这时候海水表层的生物量较低,浮游植物也尚未复苏,氨氮由于积累而含量较高。此后5月份,海水表层在适宜的温度和光照条件下,藻类等浮游生物生物量增加,由于海洋生物优先吸收利用氨氮^[17],因此氨氮含量急剧降低,此时氨氮比例较低。此后硝态氮成为浮游植物利用的主要形式,而导致硝态氮的含量降低,到了8月份,硝态氮所占

比例有所下降。此外,亚硝酸氮的含量在5月份较高,这和氨氮与硝态氮的变化趋势不一致。亚硝酸氮在硝化和反硝化作用过程中都可以产生,其中对O₂敏感的反硝化细菌不可能在海水表层活动,而大多数硝化细菌在18~28℃活性最强^[18],因此5月份亚硝酸氮含量的增加应与硝化细菌的活动加强有关。

无机磷的含量相对较低,在2007年12月,2008年3月和2008年5月个别站位达到了第一类海水水质标准。此外,和天津近岸历史数据(1999年~2004年)^[14]相比较,无机磷的含量也有所降低。Redfield^[19]认为浮游植物对无机氮和无机磷的吸收是按照16:1的恒定摩尔比进行的,但不同海域物理、生物和化学的因子影响常使这个比值发生变化。海水中无机氮,无机磷和硅酸盐等的营养结构组成会使某个要素成为浮游植物生长的限制因子,而将会有一部分N(对于P限制水体而言)或P(对于N限制水体而言)相对过剩。虽然这部分过剩的N或P可使海区的营养化水平提高,但实质上并不能尽被浮游植物所利用。这部分过剩的营养盐不应被视作对实质上的富营养化作了贡献,而应看作只具有一种潜在性。即只有当水

体在得到适量的 P(对 P 限制水体而言)或 N(对 N 限制水体而言)的补充,使 N/P 接近 Redfield 值(16:1),这部分 N 或 P 对富营养化的贡献才能真正体现出来。这种现象被称为潜在性富营养化^[13]。因此本研究中,利用 N/P 值对海域富营养化状况进行了分级评估,结果显示,在富营养化程度最高的 2007 年 10 月(营养指数 *E* 平均值为 45),三个调查站位都达到了富营养化状态;而在富营养化程度相对较高的 2008 年 8 月(营养指数 *E* 平均值为 8),三个调查站位都处于 P 中等限制潜在性营养状态,说明 P 成为了浮游植物生长的限制因子,虽然此时的 DIN 含量较高,超过了第四类海水水质标准,但是该海域仍然处于潜在性富营养化状态。这时的 P 限制可能是因为 8 月份正是浮游植物生长和繁殖的旺盛时期^[20],要消耗大量营养盐,而近几十年来化肥使用中氮肥过量而磷与钾肥不足,地表径流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,从而出现 N/P 值较大, P 成为浮游植物生长的限制因子。这种情况在辽东湾^[20],莱州湾^[21]和渤海湾^[22]等其他海区也比较常见。

参考文献:

- [1] 邹涛,叶凤娟,刘秀梅,等.天津近海赤潮发生的环境条件分析[J].海洋预报,2007,24(4):80-85.
- [2] 天津市海洋局.2007年天津市海洋环境质量公报[R].2008年2月.<http://www.coi.gov.cn/hygb/dfhjzl/2007/tj/>.
- [3] 天津市海洋局.2008年天津市海洋环境质量公报[R].2009年2月.<http://www.coi.gov.cn/hygb/dfhjzl/2008/tj/>.
- [4] 国家海洋局.2008年中国海洋环境质量公报[R].2009年1月.<http://www.coi.gov.cn/hygb/hjzl/2008/>.
- [5] 国家海洋局.2009年中国海洋环境质量公报[R].2010年3月.<http://www.coi.gov.cn/hygb/hjzl/2009/>.
- [6] 林坚.陆源排污对天津近岸海域水质的影响[J].天津建设科技,2001,4:27-28.
- [7] 董景岗,王海霞,李伟.天津近岸海水溶解氧分布特征[J].天津科技大学学报,2009,24:26-30.
- [8] 李清雪,陶建华.天津近岸海域浮游植物生态特征的研究[J].天津大学学报,2000,33:464-469.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.海洋监测规范,第四部分:海水分析(GB17378.7-2007),2007,135.
- [10] 邹景忠,董丽萍,秦保平.渤海湾富营养化和赤潮问题的初步探讨[J].海洋环境科学,1983,2(2):41-55.
- [11] 李震,刘景泰.大连湾海域水体富营养状况分析[J].中国环境监测,2000,16(1):38-41.
- [12] 李清雪,陶建华.应用浮游植物群落结构指数评价海域富营养化[J].中国环境科学,1999,19(6):548-551.
- [13] 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.
- [14] 杨志.天津近岸海域富营养化评价[D].天津:天津师范大学硕士学位论文,2006:54.
- [15] 夏斌,张龙军,桂祖生,等.海河流域的富营养化状况及污染物入海通量[J].中国海洋大学学报,2006,36:33-38.
- [16] 秦延文,孟伟,郑丙辉,等.渤海湾水环境氮、磷营养盐分布特点[J].海洋学报,2005,27(2):172-176.
- [17] 沈国英,施并章.海洋生态学[M].厦门:厦门大学出版社,1990:178-179.
- [18] Samantha B J, Tracy L C, Laurence G M. Oxidation of ammonia and methane in an alkaline, saline lake [J]. Limnology and Oceanography, 1999, 44(1): 178-188.
- [19] Redfield A C. The biological control of chemical factors in the environment [J]. American Scientist, 1958, 46: 561-600.
- [20] 曲丽梅,姚德,从丕福.辽东湾氮磷营养盐变化特征及潜在性富营养化评价[J].环境科学,2006,27(2):263-267.
- [21] 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.
- [22] Wang X L, Cui Z G, Guo Q, et al., 2009. Distribution of nutrients and eutrophication assessment in the Bohai Sea of China [J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 27(1): 177-183.

Distribution of nutrients and eutrophication assessment in Tianjin Coastal Area

WANG Xiao-yu^{1, 2}, YANG Hong-sheng¹, SUN Jin-sheng³, WANG Qing¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Tianjin Fisheries Research Institute, Tianjin 300221, China; 3. Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

Received: Sep., 7, 2010

Key words: Inorganic nitrogen; inorganic phosphorous; eutrophication; eutrophication index; eutrophication level evaluation

Abstract: The physical and chemical factors and the concentrations of ammonia, nitrite, nitrate, phosphorous, and COD of the Tianjin coastal seawater were investigated from October 2007 to August 2008. The spatial and temporal variations of nutrition, as well as the eutrophication level and type, were discussed. The concentrations of inorganic nitrogen, inorganic phosphorous, and COD reached the highest values on October 2007. Most of the nitrogen concentrations were higher than the forth-rate seawater standard of China. In addition, the nitrogen contents in summer and autumn were higher than those in winter and spring because of the contribution of surface runoff. The concentrations of phosphorus were relative low, and the N/P values indicated the phosphorus might become the limiting factors to phytoplankton growth. The results of eutrophication type assessment showed moderate phosphorus limited potential nutritional status of seawater in August 2008. The eutrophication indice of all the sampling months were higher than 1 except for the value of March 2008 in Caijiapu,. The highest value of eutrophication indices, 64, occurred on October 2007.

(本文编辑: 康亦兼)