

珠江中氮的迁移

林植青 郑建禄

(中国科学院南海海洋研究所)

朱建华

(浙江大学)

研究河流中氮的变化与迁移, 主要意义是: (1) 从环境化学的角度了解其分布规律和地球化学过程; (2) 探讨河水中溶解状态的无机氮输入海洋后, 作为重要营养盐的作用^[6,7]。另外, 也为研究海洋中氮的变化及循环提供依据^[8]。

珠江是中国唯一的热带亚热带大河, 其河水中氮的变化, 过去没有进行测定, 也未见文章报道。我们首次进行了氮的分析工作, 研究了不同形态氮的相互作用与转化规律及其向海洋的输送量。同时还对珠江与世界河流中氮的平均含量进行了比较。

一、调查和分析

在1982年5月中旬雨季期间, 进行了从广州至珠江口舢舨洲的珠江流域河水中 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的现场测定(站位分布见图1)。观测了一个纵剖面, 两个横断面, 共17个测站。分别从表、底层取样后立即以自制简易的现场压滤器通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 孔径膜过滤(压滤器见图2, 压力可达 $1.3\ \text{kg}/\text{cm}^2$, 过滤100 ml水样只需1分钟左右)。并同时测定盐度、浊度、溶解氧、pH和Eh等。

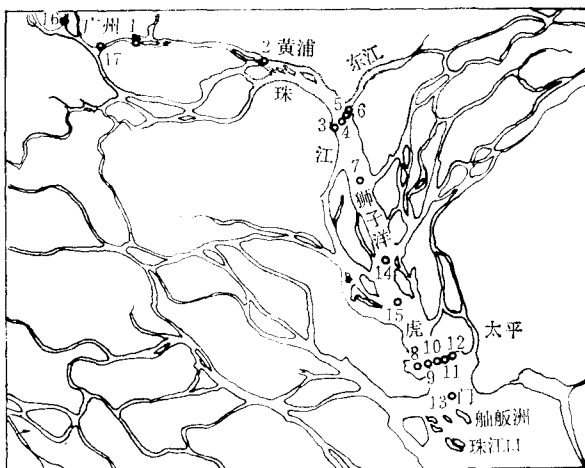


图1 站位图

收稿日期: 1982年11月30日。

$\text{NO}_2\text{-N}$ 的测定采用重氮-偶氮比色法,水样在酸性条件下, $\text{NO}_2\text{-N}$ 与磺胺进行重氮化反应,反应产物与盐酸萘乙二胺作用形成深红色偶氮染料,于 530 nm 波长进行光度测定。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的含量是以锌-镉法还原后,按重氮-偶氮比色法测出 $\text{NO}_2\text{-N}$ 总量后扣除水样原有 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的含量求得。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量的测定,先采用次氯酸钠法,在碱性条件下被氧化为 $\text{NO}_2\text{-N}$ 后按重氮-偶氮比色法测定 $\text{NO}_2\text{-N}$ 总量,再扣除原有 $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量。由于各态氮不稳定,易受细菌作用而变化,样品必须在取样后 1 小时之内分析完毕。

因河水一般比较混浊,若用混浊水样进行空白对照,则使结果偏低,误差较大,所以应以滤膜过滤后再进行分析。

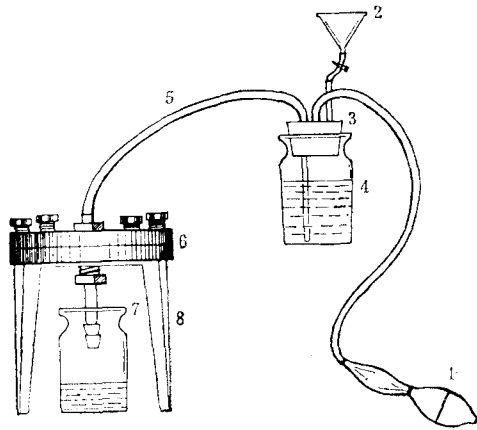


图2 自制现场压滤器

1. 双联打气球; 2. 漏斗; 3. 橡皮塞; 4. 储水瓶;
5. 胶管; 6. 过滤盘; 7. 滤液接收瓶; 8. 支架。

二、结果与讨论

1. 氮的含量变化及分布状况

由广州至珠江口 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的分布如图 3, 4。该河段上游到下游, $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量升高,在近上游表层含量高于底层,近河口段则相反; $\text{NO}_2\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量均为下降趋势, $\text{NO}_2\text{-N}$ 表、底层含量比较接近, $\text{NH}_4\text{-N}$ 多数为底层高于表层。三态 N 总和分布如图 5, 它与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的变化趋势相似, 因为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的含量最高, 它在三态 N 之间起主导作用。由内河至河口, 表层三态 N 总和由缓慢升高转下降, 底层则明显升高。

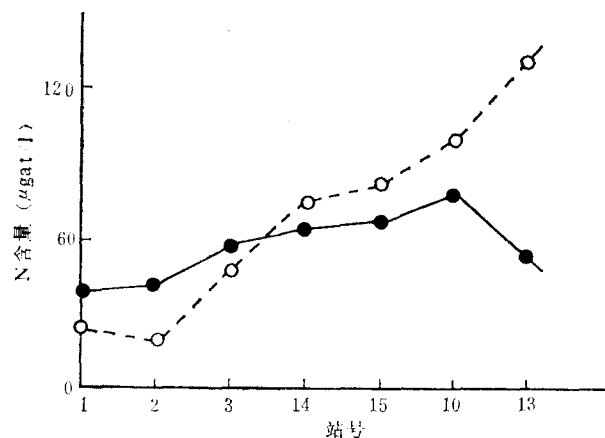
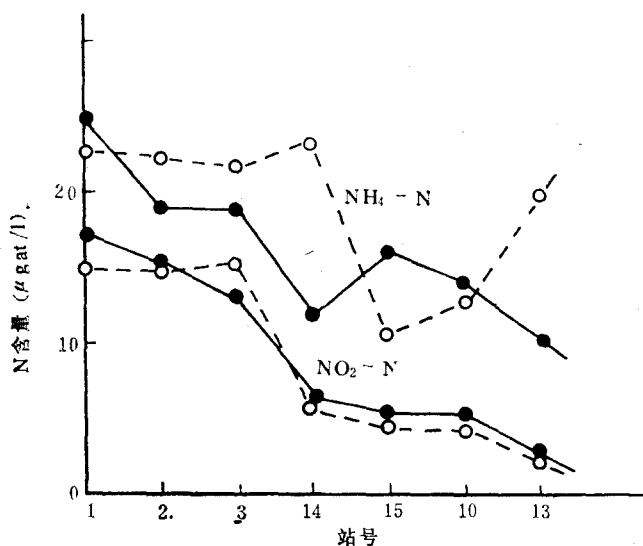


图3 广州至珠江口 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的分布

●——●——表层; ○……○……底层

各态 N 的平均含量和三态 N 总含量列于表 1。

图4 广州至珠江口水水中 NO₂-N, NH₄-N 的分布

●—●—表层; ○……○……底层

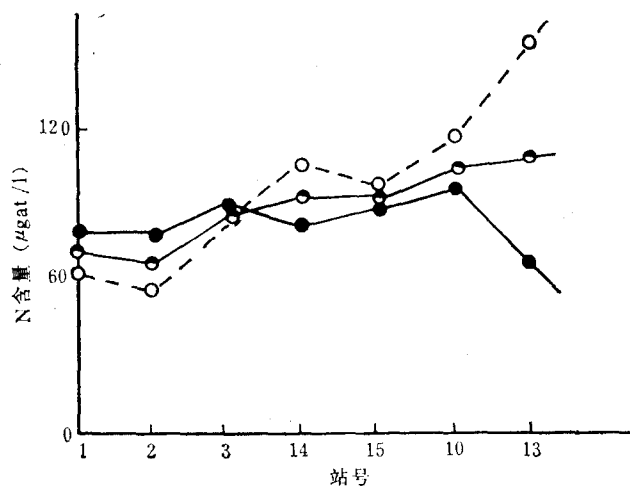


图5 三态N总和及表、底层平均含量分布

●—●—表层; ○……○……底层; ●—●—表、底平均

2. 各态 N 之间的相互转化及相关性

由图 3, 4 可见, 在氧化还原电位比较高的情况下 (Eh 变化范围为 360—480 mV, 溶解氧含量: 4—6 ml/l), NO₂-N 与 NO₃-N 的变化趋势相反, 从该河段的上游至下游有很大部分 NO₂-N 被氧化为 NO₃-N, 到河口时绝大部分转化为 NO₃-N。NH₄-N 变化较复杂, 上游至下游降低缓慢。其表层含量低于底层, 与由河水表面挥发和部分氧化为 NO₂-N 以及有机-N 下沉分解有关。在该河段表、底层三态 N 总平均值, 自上游至下游逐渐增大 (图 5), 是由于支流输送一部分 N 汇入干流和有机-N 的不断分解所致。

当然, 各态 N 的转化过程, 还与浮游植物的吸收, 受絮凝与吸附作用而引起的沉降以

表 1 各态 N 的含量及三态 N 总含量 ($\mu\text{g}/\text{l}$)

N 的形态	层 次	最高含量	最低含量	各层平均	总 平 均
NO ₃ -N	表	127	19.4	57.7	62.0
	底	211	8.8	66.3	
NO ₂ -N	表	17.4	1.68	5.73	5.84
	底	15.2	1.49	5.94	
NH ₄ -N	表	28.3	4.9	14.9	15.8
	底	31.2	5.8	16.6	
三态 N 总和					83.6

及海水的稀释等因素相关。但从现场所测结果来看,河水浊度较高(72—295 NTU,表层平均 110 NTU,底层平均 140 NTU),不利于浮游生物的光合作用;盐度很低且变化范围很小(0.68—0.74‰),不足引起絮凝作用;这也说明受海水的稀释作用是微不足道的。

广州的 1 号站和江口的 13 号站各态 N 的比例及对三态 N 总和的百分率列于表 2。

由表 2 可知,对该河段上游和下游各态 N 进行比较,其变化结果是: NO₃-N 含量升高 2 倍, NO₂-N 降低 7 倍, NH₄-N 降低近 1 倍。占三 N 总和的百分率: NO₃-N 升高近 1 倍, NO₂-N 降低 11 倍, NH₄-N 降低近 2 倍。与 NO₃-N 的比例: NO₂-N 降低 25 倍、NH₄-N 降低 4 倍。

表 2 各态 N 之间的比例及占三态 N 总和的百分率

站号	平均含量 ($\mu\text{g}/\text{l}$)				各态 N 占三 N 总和的百分率 (%)			各态 N 之间的比例		
	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N	三 N 总和	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N	NO ₃ -N/ NO ₃ -N	NO ₂ -N/ NO ₃ -N	NH ₄ -N/ NO ₃ -N
1	31.3	16.28	24.0	71.6	43.7	22.80	33.5	1.0	0.52	0.77
13	93.5	2.09	14.6	110.1	84.8	1.90	13.3	1.0	0.02	0.16

三态 N 之间存在非常密切的相互关系,也可用数学方程表示,由数理统计得出线性方程的相关性如下:

$$\text{NO}_3\text{-N} = 183.2 - 22.6\text{NO}_2\text{-N} \quad (\text{表层}, \mu\text{g}/\text{l})$$

$$\text{NH}_4\text{-N} = 8.59 + 1.11\text{NO}_2\text{-N} \quad (\text{表层}, \mu\text{g}/\text{l})$$

$$\text{NH}_4\text{-N} = 8.82 + 1.34\text{NO}_2\text{-N} \quad (\text{底层}, \mu\text{g}/\text{l})$$

$$\text{NH}_4\text{-N} = 22.97 - 0.09\text{NO}_3\text{-N} \quad (\text{底层}, \mu\text{g}/\text{l})$$

其相关系数符合要求,根据其中一种形态即可算出与其相关的另一种形态。

3. 各态 N 及总无机 N 的通量

珠江多年径流量为 3412 亿 m³,丰水期(4—9 月)占全年总流量的 80%,而虎门口出水占珠江的 16%^[3]。虎门河水中各态 N 的平均含量为 ($\mu\text{g}/\text{l}$): NO₃-N—74.9, NO₂-N—3.56, NH₄-N—12.4, 三态 N 总和为 90.9。这样,在虎门丰水期其 NO₃-N, NO₂-N

和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的通量分别为 2.92 kg/s (或 NO_3 为 13.0 kg/s), 0.15kg/s (或 NO_2 为 0.49 kg/s) 和 0.49 kg/s (或 NH_4 为 0.64 kg/s)。三态N总和为 3.56 kg/s (折合 NO_3 为 15.8 kg/s)。若按这个数值推算,整个珠江每年排入海洋中的N数量是相当可观的。

4. N 的来源

首先,由于珠江沿岸土壤的风化,分解出含氮的化合物,经雨水冲刷入河。其次,因本研究领域工农业发达,人口密集,工业废水及生活污水的排放也增加了河水N含量,这次调查发现,广州下游的珠江河水比上游 $\text{NO}_2\text{-N}$ 明显增高 25%。另外,发达的农业和炎热多雨的气候,使具有固N作用的作物根瘤和植物叶茎容易腐烂分解成各态N的化合物,被雨水冲洗带入河中;地处三角洲的广州各郊区近年来滥施化肥(见广州日报,1982年8月3日,第二版),亦使大量氮肥流入珠江。所以,由于以上原因,使珠江的无机N平均达到 1.17 mg/l,虎门口为 1.27 mg/l。美国规定^[2] 饮用水标准可允许 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度达 10 mg/l,珠江水N的含量仍低于此标准。一般在N含量超过 0.3 mg/l 时,就会引起藻类的过分生长,可能由于生物死亡而引起污染。但因珠江十分混浊,水透明度只有 30 cm 左右,故浮游植物很难进行光合作用。从另一角度来看,珠江富含营养盐的“肥水”排入海洋后,由于海水的冲淡,正适于浮游植物的繁殖,具有形成渔场的有利条件。

5. 珠江与长江、密西西比河和世界河流平均含 N 量的比较

由表 3 可知,三态N总和:珠江是密西西比河的 3.1 倍,是世界河流平均值的 5.2 倍。而对三态N中主要成份的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 来说,珠江与长江相当。珠江的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 是世界河流平均 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量 ($7\mu\text{g}/\text{l}$) 的 8.9 倍。

表 3 珠江与其它河流 N 含量的比较

N 形态	各河流N含量 (mg/l)				
	珠江	长江*	密西西比河 ^[4]	亚马逊河**	世界河流平均
$\text{NO}_3\text{-N}$	0.87	0.90	0.35	0.14	0.098**
$\text{NO}_2\text{-N}$	0.08		0.005		
$\text{NH}_4\text{-N}$	0.22		0.02		
三态N总和	1.17		0.375		0.226 ^[3]

* 王正方、姚龙奎,1982。调查海区硅、硝酸根的初步分析。

** 美国哥伦比亚大学拉蒙特-多赫尔蒂地质观测所彭宗宏教授,1980年。于山东海洋学院《化学海洋学及海洋地球化学》讲学班,第六讲(河口化学)。

与朱树屏等^[1] 1952年7月在微山湖测得 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量 (0.04 mg/l) 比较,相差更悬殊,珠江比它高达 22 倍。

参 考 文 献

- [1] 朱树屏、王培,1960。山东微山湖东南部黄山岛附近水域的形态及湖水的理化性和生物情况。海洋与湖沼 3 (2): 61—85。
- [2] 刘培桐译,1974。地理环境污染及其危害。科技文献出版社,103—112页。
- [3] 张达志,1982。珠江流域水力资源普查综述。人民珠江 1: 2—7。
- [4] 霍恩, R. A., 1976。海洋化学(水的结构与水圈的化学),厦门大学海洋系海化教研室译。科学出版社,169—

- 175 页。
- [5] Burton, J. D. and P. S. Liss, 1976. Estuarine Chemistry. Academic Press, London. pp. 93—98.
- [6] Park, P. K., M. Catalfomo, G. R. Webster and D. H. Reid, 1970. Nutrients and carbon dioxide in the Columbia River. *Limnol. Oceanogr.* 15: 70—79.
- [7] Stefansson, U. and F. A. Richards, 1963. Processes contributing to the nutrient distribution off the Columbia River and the Strait of Juan de Fuca. *ibid* 8: 394—410.
- [8] Watts, J. C. D., 1973. Further observations on the hydralogy of the Hongkong territorial waters. *Hongkong Fisheries Bulletin.* 3: 9—35.

NITROGEN MIGRATION IN ZHUJIANG RIVER

Lin Zhiqing, Zheng Jianlu

(South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica, Guangzhou)

and

Zhu Jianhua

(Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

The Zhujiang River (The Pearl River) is the only tropic-subtropical river of considerable magnitude in China. The study of the variation and migration of nitrogen as a nutrient is one of the approaches to the understanding of substance exchange at the river-sea interface.

Measurements of the three states of N ($\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NH}_4\text{-N}$) in the Zhujiang River basin from Guangzhou to Shanbanzhou Sandbank at the Zhujiang River mouth were for first carried out in the summer, 1982. Results were obtained about N content variation and distribution patterns, the relationship of N with environmental factors, as well as the correlation and transformation between different states of N.

Nitrogen content in the Zhujiang River water is relatively high. Dissolved inorganic N and $\text{NO}_3\text{-N}$ are 5.2 and 8.9 times those of the world rivers on an average, respectively. It is estimated that flux of the 3 states of N passing through the Humen Mouth might be 15.8 kg/s (by NO_3 weight).

The main sources of N are soil, industrial effluents, rotten crops and agricultural fertilizers.