

三亚河与三亚湾溶存 N_2O 分布特征 与影响因素研究*

孙文凭¹ 徐继荣^{1,2} 殷建平¹ 高华生² 胡友木³ 林立¹

(1. 中国科学院南海海洋研究所热带海洋环境动力学重点实验室 广州 510301;

2. 宁波大学建筑工程与环境学院 宁波 315211; 3. 中国科学院海南热带海洋生物实验站 三亚 572000)

提要 2008年4月在三亚河设置24h观测连续站,10月在三亚湾设置13个采样站,同时采集大气、表层和底层海水样品,运用静态顶空气相色谱法对海水中溶存 N_2O 的浓度进行了测定。结果表明,三亚湾海水中溶存 N_2O 的浓度范围为7.57—15.04 nmol/L,饱和度范围为101.8%—202.2%,均处于过饱和状态,明显受到三亚河水人为污染的影响;三亚河 N_2O 浓度日变化范围在12.7—17.6 nmol/L,饱和度范围在170.9%—236.9%,全天也均处于高度过饱和状态,表明三亚河和三亚湾都是大气 N_2O 的源。对三亚河和三亚湾 N_2O 浓度与盐度、营养盐的关系进行相关分析可得,其与盐度之间的关系为负相关,与硝酸盐,亚硝酸盐,氨盐的关系为正相关。此外还利用Liss提出的双层模型计算了三亚河和三亚湾的 N_2O 海-气交换通量,分别为5.71—11.63 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、0.33—8.26 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,表明三亚河与三亚湾水体中 N_2O 的过饱和现象主要来源于城市污水的影响。

关键词 三亚河, 三亚湾, 氧化亚氮, 分布, 通量, 影响因素

中图分类号 X511

N_2O 是大气中一种重要的温室气体,与主要温室气体 CO_2 相比, N_2O 在大气中存留时间长得多,约为110—180年,且其温室效应的潜在危害约为二氧化碳的320倍(Ciceron, 1987), N_2O 对气候的影响主要表现在两方面:首先, N_2O 吸收来自地面的长波辐射,阻碍地表通过大气向外空热辐射(Wang *et al*, 1976);其次,它在平流层中的光解产物NO,严重破坏大气臭氧层(Crutzen, 1970)。近年来, N_2O 平均浓度持续升高,已从工业化前约 270×10^{-9} 增加到2005年 319×10^{-9} 左右,大气中 N_2O 正以平均每年约0.25%—0.31%的速率增加(Solomon *et al*, 2007)。照这个速度增长,到2100年为止,大气中 N_2O 浓度将超过 480×10^{-9} ,比工业革命前浓度高出70%。因此,对 N_2O 的研究越来越受到环境学家的重视。

大气 N_2O 的来源主要有自然来源(海洋、森林和

草地等)和人为来源(农田、畜牧业和工业生产等)两种,而海洋是大气 N_2O 的重要自然源和汇,每年由海洋向大气释放约 $(1.2—11) \times 10^{12}$ g氮(Nevison *et al*, 1995; Bange *et al*, 1996),全球海洋对大气中 N_2O 的贡献量可达13%—20%(Houghton *et al*, 2001)。尤其是河口、海湾等近岸带地区更是大气 N_2O 的重要源,且由于河口、海湾地处海陆交界处,其生态功能相比开阔大洋来说更为复杂,并容易受人类活动影响。因此对河口、海湾等近岸带地区 N_2O 的相关研究,对更准确地估算全球范围的 N_2O 释放,认识人类活动对全球气候变化的影响具有重要意义。

本文所研究的三亚湾,位于海南省三亚市,是我国典型的热带海湾和旅游胜地。该湾东、北两面被陆地包围,湾口开阔,陆地径流量小,外海水影响明显,外海水营养盐输送量占有较高的比例(王汉奎等,

* 国家自然科学基金资助项目,40676073号;国家公益性项目海洋行业专项资助,2008.7—2010.7。孙文凭,硕士研究生, E-mail: swp37668@163.com、wenping_sun@163.com

通讯作者: 徐继荣, 博士, 教授, E-mail: jirongxu@sina.com

收稿日期: 2009-08-16, 收修改稿日期: 2009-12-22

2005)。三亚河位于三亚湾的东部, 全长 31.3km, 多年平均径流量仅为 $5.86m^3/s$, 属于小流量河流(王汉奎等, 2005; ZHOU *et al.*, 2009)。近几年, 随着三亚市旅游业和城市建设的快速发展, 三亚湾一些海域特别是河口、渡口等近岸区, 水体透明度降低、营养盐、COD 等显著高于远岸海区, 氮污染尤为严重(何雪琴等, 2001; 车志伟等, 2009), 三亚河水体中氮的浓度已劣于四类海水($TN = 0.5mg/L$), 而由人类活动所导致的氮负荷的增加将会相应地增加陆地和水生生态系统 N_2O 的释放量(晏维金等, 2008)。因此, 三亚湾很有可能为释放 N_2O 的活跃海区。而到目前为止, 除了徐继荣等(2006)对大亚湾, 李佩佩等(2009)对胶州湾 N_2O 的时空分布特征与通量有所研究外, 我国对三亚湾等热带海湾 N_2O 的相关研究尚未见更多报道。本文采用静态顶空气相色谱法(徐继荣等, 2005)对三亚河及三亚湾的 N_2O 浓度进行了调查研究, 讨论了三亚河及三亚湾 N_2O 的分布特征, 海-气通量及影响因素。

1 材料与方法

1.1 研究区域

2008 年 4 月、10 月对三亚河设置连续站 ($18^{\circ}15.462'N$, $109^{\circ}30.312'S$), 采集三亚河表层水样和大气样品, 随中国科学院海南热带生物实验站调查船, 在三亚湾海区的 13 个采样站(图 1)采集表层(水下 0.5m)和底层(离水底 1.5m)海水样品。

1.2 样品的采集与保存

用有机玻璃采水器采集海水样品, 采样方法同

溶解氧(DO)。样品瓶为体积约 60ml 的小口玻璃瓶。具体采样方法为: 将乳胶管一端插入采水器底部, 使水样通过乳胶管从采水器注入样品瓶, 先引海水荡洗样品瓶两次, 然后将乳胶管另一端插入样品瓶底部注入海水, 并使水样溢出约瓶体积的 3 倍以上, 在注入过程中要注意避免产生气泡和漩涡。此后慢慢将乳胶管抽出, 立即加入固体 $HgCl_2$ 颗粒少许, 以抑制微生物活动, 并用橡胶塞密封瓶口。再次检查瓶内是否有气泡, 若有气泡则应弃掉重采。样品采集后于箱中低温避光保存, 应在样品保存期内尽快测定, 样品保存期约为 4 个月(Hashimoto *et al.*, 1999)。

1.3 海水中 N_2O 的测定方法

国际上对于海水中溶存 N_2O 的测定, 一般采用气相色谱法, 而目前各种 N_2O 分析方法的差异, 主要体现在样品的前处理方法上。因此, 根据样品前期处理方式的不同, 可把目前国际上 N_2O 的测定方法主要分为三类: 顶空平衡气相色谱法、真空脱气气相色谱法、气体抽提气相色谱法。顶空平衡气相色谱法又可进一步分为静态顶空平衡法、多次顶空平衡法、动态顶空平衡法, 其中的静态顶空平衡法由于操作较简易, 且适合在河口、近岸等高 N_2O 含量的环境中应用, 是研究河口、海湾等近岸区域较常用的分析方法。本实验即是采用徐继荣等(2005)设计的静态顶空气相色谱分析法。

具体操作是先用一根针头刺透样品瓶的橡胶塞, 然后再用气密性注射器向瓶内注入 5.0 或 10.0ml (视水样中 N_2O 的浓度定) 高纯 $N_2(>99.999\%)$, 这样便同时有 5.0ml 水样自事先插入的针头孔排出, 从而形成密闭瓶顶空。随后在恒定的室温下将样品瓶剧烈振荡 5min, 使瓶内气-液两相达到充分平衡。最后抽取顶空气体, 将其注入气相色谱仪, 用外标法进行定量测定。

实验所采用的气相色谱仪是 Hp5890 (备 ^{63}Ni 电子捕获检测器)。色谱分离柱为内径 3.2mm、长度 3m 的不锈钢柱(内填 50—80 目的 Porapak Q)。工作参数具体为: 柱箱温度 50, 检测器温度

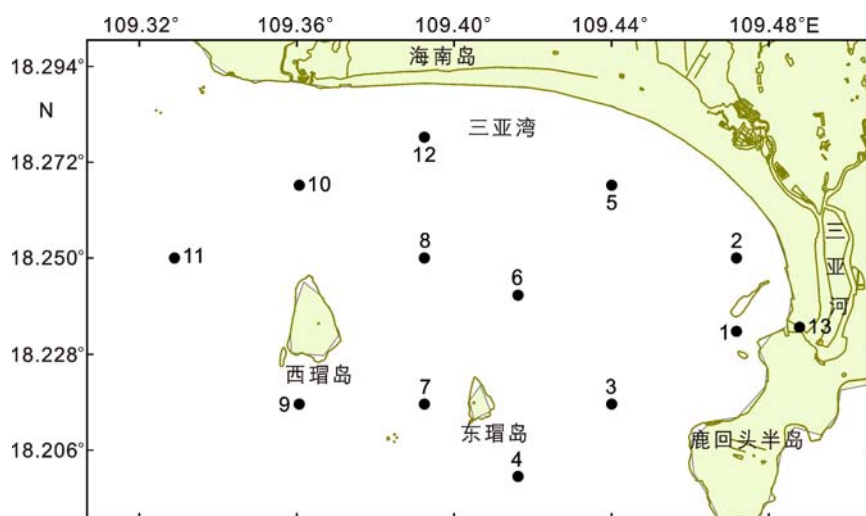


图 1 2008 年 10 月三亚湾调查站位

Fig.1 Survey stations in Sanya Bay during October 2008

340, 检测器电流 1nA; 载气为高纯氮(>99.999%), 为降低基线和提高灵敏度, 气路中装有分子筛和脱氧管, 流量为 20cm³/min。另外该色谱仪还备有十通阀反吹系统。

本测定方法检测限为 6×10^{-8} , 重现性为 1.4%。
N₂O 标准气样由德国马普学会化学研究所提供, 并与日本国立农业科学技术研究所互校, 浓度为 1.01×10^{-6} 。

2 结果与讨论

2.1 三亚河 N₂O 浓度日变化

运用改进的顶空气相色谱法和 Weiss 常数测定 N₂O 的浓度日变化并计算了三亚河 N₂O 的饱和度, 此外同步测定营养盐, 盐度等指标, 结果如表 1 及图 2 所示。

表 1 2008 年 4 月三亚河表层水 N₂O 的浓度和饱和度

Tab.1 Concentrations and degrees of saturation of N₂O in Sanya River during April 2008

时间(时:分)	温度()	盐度	亚硝酸盐(mg/L)	硝酸盐(mg/L)	氨盐(mg/L)	N ₂ O 浓度(nmol/L)	饱和度(%)
15:30	36.0	29.71	0.116	0.195	0.248	15.3	205.9
16:30	30.5	25.27	0.109	0.214	0.165	15.85	212.7
19:30	26.2	25.48	0.222	0.435	0.414	17.6	236.9
22:30	26.1	26.59	0.263	0.392	0.433	13.4	179.9
01:30	26.5	27.92	0.171	0.288	0.484	12.7	170.9
04:30	27.2	31.28	0.141	0.232	0.400	13.65	183.3
07:30	26.1	26.26	0.247	0.437	0.418	14.2	190.7
10:30	30.8	27.40	0.227	0.271	0.342	13.25	178.2

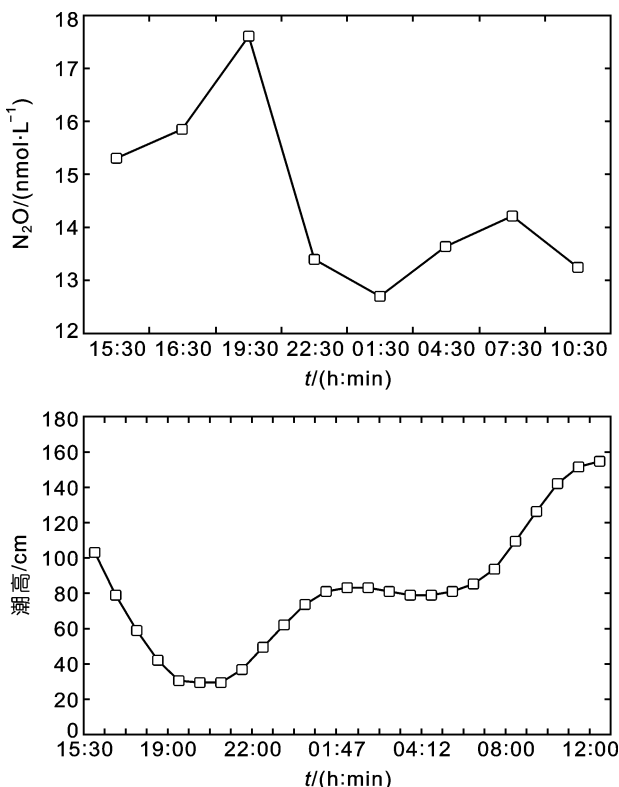


图 2 2008 年 4 月三亚河连续站表层水 N₂O 浓度日变化与潮汐日变化

Fig.2 Daily concentration changes of N₂O in the surface water of fixed station and daily tide changes in Sanya River in April, 2008

测定结果表明, 三亚河 N₂O 浓度在一天的周期内有较大的变化, 范围在 12.7—17.6nmol/L, 饱和度范围在 170.9%—236.9%, N₂O 浓度平均值为 14.49nmol/L, 饱和度平均值为 194.8%, 全天均处于高度过饱和状态。由图 2 可以看出, 在 24h 的观测周期内, 在 19:30 三亚河 N₂O 浓度出现最高值, 在 01:30 三亚河 N₂O 浓度出现最低值。对照潮汐表可知, 19:30 为该日的最低潮时, 至下一日 01:39 为小高潮时, 此后开始退潮至 4:04 又为最低潮时, 后涨潮至 11:30 则为最高潮时。结合潮汐表可以总结出, 在该观测周期内, 三亚河 N₂O 浓度受潮汐影响明显, 大体上随着潮水的上涨而逐渐降低, 随着潮水的回落而逐渐升高, 在潮水退至该日最低潮时, 三亚河 N₂O 浓度会出现最高值, 而在潮水涨至最高潮时则会出现相对的最低值。除潮汐影响水体中 N₂O 浓度外, N₂O 浓度变化还与水体温度、生物活动、湾内外水体交换情况、陆地径流量等因素有关, 但三亚河 N₂O 浓度变化是由潮汐因素占主导影响作用。

2.2 三亚湾 N₂O 浓度分布特征

运用改进的顶空气相色谱法和 Weiss 常数测定并计算了 2008 年 10 月三亚湾海水中 N₂O 的浓度和饱和度(表 2); 在此同时, 测定了三亚湾各站位温度、盐度和海水中亚硝酸盐、硝酸盐和氨盐的含量; 将所得营养盐数据和 N₂O 浓度数据作浓度水平分布图(图 3、图 4、图 5、图 6)。

表 2 2008 年 10 月份三亚湾 N₂O 的浓度和饱和度
Tab.2 Concentrations and degrees of saturation of N₂O in Sanya Bay in October, 2008

站号	水深(m)	层次	温度()	盐度	溶解氧 (mg/L)	亚硝酸盐 (mg/L)	硝酸盐 (mg/L)	氨盐(mg/L)	N ₂ O (nmol/L)	饱和度(%)
S1	8.6	表	27.6	34.09	6.11	0.026	0.131	0.25	9.41	126.5
		底	27.6	34.26	6.44	0.016	0.025	0.06	9.22	123.9
S2	7	表	27.7	34.41	6.61	0.010	0.043	0.09	8.88	119.4
		底	27.6	34.48	6.45	0.007	0.011	0.04	8.78	118
S3	21	表	27.4	34.09	6.54	0.011	0.005	0.06	9.18	123.3
		底	27.3	34.17	6.53	0.010	0.004	0.03	9.79	131.6
S4	23	表	27.6	34.05	6.6	0.008	0.004	0.03	8.85	118.9
		底	27.3	34.34	6.57	0.006	0.003	0.02	8.06	108.4
S5	8	表	27.7	34.26	6.77	0.003	0.003	0.02	8.52	114.5
		底	27.6	34.27	5.99	0.007	0.001	0.02	8.1	108.9
S6	13	表	27.6	34.19	6.86	0.005	0.007	0.03	9.17	123.2
		底	27.6	34.26	6.63	0.005	0.006	0.03	8.68	116.6
S7	21	表	27.5	34.19	6.61	0.006	0.006	0.02	8.93	120.1
		底	27.5	34.25	6.59	0.007	0.004	0.02	10.09	135.6
S8	11	表	27.5	34.02	6.71	0.007	0.005	0.02	8.94	120.2
		底	27.4	34.07	6.67	0.007	0.000	0.02	8.42	113.2
S9	29	表	27.7	34.05	6.68	0.004	0.007	0.02	9.5	127.7
		底	27.6	34.14	6.66	0.003	0.001	0.02	9.77	131.3
S10	10	表	27.8	33.98	6.89	0.001	0.002	0.02	7.74	104.1
		底	27.8	34.02	6.88	0.003	0.002	0.02	7.57	101.8
S11	18	表	27.7	33.88	6.93	0.002	0.001	0.02	8.77	117.9
		底	27.6	34	6.91	0.002	0.003	0.02	8.82	118.5
S12	8	表	28.1	33.97	6.92	0.003	0.001	0.02	9.17	123.3
		底	28.0	34.01	6.87	0.001	0.004	0.02	8.23	110.6
S13	5	表	27.7	17.93	6.58	0.063	0.212	0.23	15.04	202.2
		底	28.0	34.35	6.09	0.033	0.156	0.28		

注：本表中营养盐相关数据由中国科学院海南热带海洋生物实验站提供

由所测定结果及相应图表可看出, 2008 年 10 月份三亚湾各设定站位海水溶存 N₂O 的浓度范围在 7.57—15.04nmol/L, 饱和度范围在 101.8%—202.2%, 均处于过饱和状态。因此, 该时间段三亚湾海域为大气 N₂O 的源, 表层海水中的 N₂O 将通过海-气交换释放到大气中。与其它近岸滨海区域相比, 三亚湾海域 N₂O 的饱和度平均值为 122.39%, 明显高于文献报道的近岸及边缘海 N₂O 饱和度平均值 109% (Bange *et al.*, 1996), 明显低于三亚河 N₂O 饱和度平均值 194.8%, 低于胶州湾 N₂O 饱和度平均值 143% ± 7% (李佩佩等, 2009) 和大亚湾 N₂O 饱和度平均值 185.31% (徐继荣等, 2006)。三亚湾 N₂O 的整体分布特征表现为: 湾中部的大部分海区溶存 N₂O 分布较均匀, 多数站位表、底层海水中的 N₂O 浓度、饱和度大致相同(站位 S7 底层

水 N₂O 浓度高于表层, 可能是由于该站底层海水或沉积物中存在 N₂O 的源), 水温相差也不大, 表明该时期三亚湾海域各水层次之间有较充分的混合流动, 这种混合可能是由于该时期盛行季候风及内部涌流造成的; 三亚湾 N₂O 浓度分布则呈现自三亚河河口近岸海区向远岸海区逐渐降低的趋势, 近岸海区 N₂O 浓度显著高于远岸海区。如图 4 所示, 三亚湾河口, 渡口等近岸海区 N₂O 浓度为一个明显的高值区, 在三亚湾河口的站位 S1 和渡口站位 S13, N₂O 浓度显著高于其它站位, 表层海水饱和度分别高达 126.5% 和 202.2%; 对应的营养盐数据(图 3), 近岸海区也同样有一个 DIN 浓度高值区, 河口站 S1 和渡口站 S13 的 DIN 浓度明显高于其它站位, 表明三亚河河口和渡口地区已经受到人类活动的显著影响, 大量的生

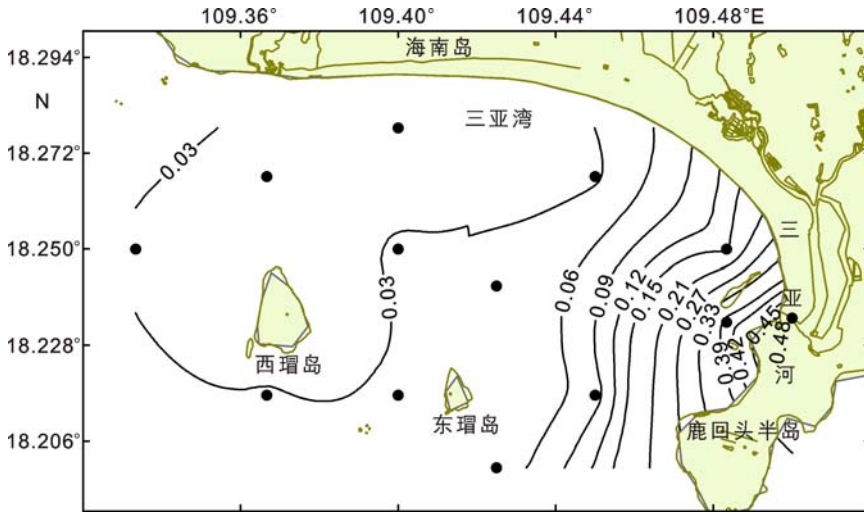


图3 2008年10月份三亚湾表层海水DIN浓度分布

Fig.3 DIN concentration distribution in the surface water of Sanya Bay in October, 2008

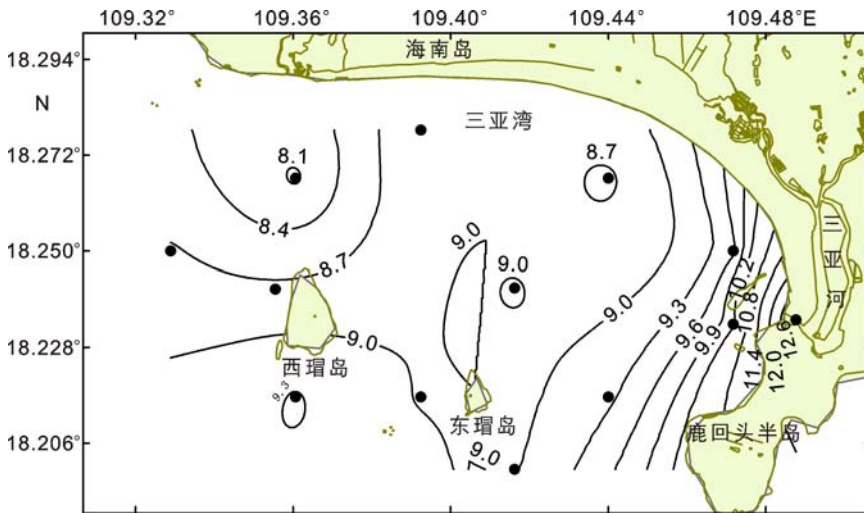


图4 2008年10月份三亚湾表层海水N₂O浓度分布

Fig.4 N₂O concentration distribution in the surface water of Sanya Bay in October, 2008

生活污水, 工业废水被排入河口等近岸水域, 使得近岸水体中无机氮化合物、有机质和矿物颗粒等含量相对较高, 同时由于高浓度有机氮和无机氮的存在[三亚河水体中氮的浓度已超出四类海水标准(TN 0.5mg/L)], 使河口和渡口区底层水呈还原环境, 可能会导致更高的硝化和反硝化速率, 从而造成了三亚湾近岸海区 N₂O 的浓度远高于其它海区。而通过三亚河水体 N₂O 的相关数据可以看出, 三亚河水体中的 N₂O 含量平均值约为 14.49nmol/L, 显著高于三亚湾水体中的 N₂O 浓度, 因此河流本身所具有的较高浓度的 N₂O 很可能也是导致三亚河口和渡口高 N₂O 浓度的原因之一。虽然河口站和渡口站水体的 N₂O

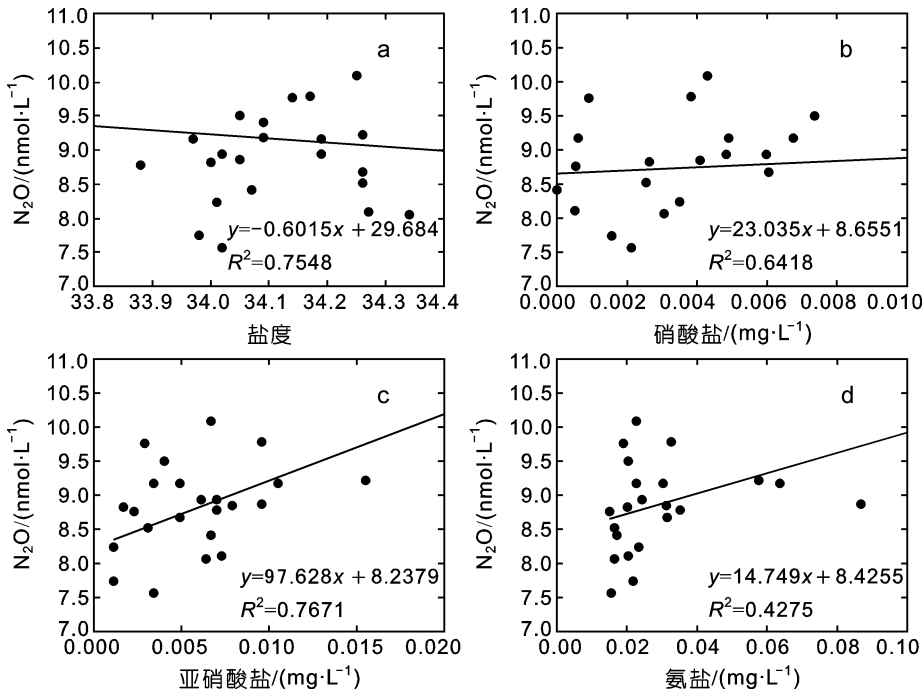
和营养盐浓度较高, 但是河口临近站点 S2 水体中 N₂O 浓度相比湾口站点 S4、S9 和 S11, 并没有明显的差别, 这是由于三亚河本身径流量较少, 调查期间又正值三亚河枯水期, 因此三亚河对三亚湾 N₂O 浓度虽有一定影响, 但是影响范围和影响程度不是很显著, 并且三亚河对三亚湾的这种影响也很有可能被来自三亚湾湾外的海水交换所弱化。另外, 通过对比三亚湾 DIN 和 N₂O 的浓度水平分布图(图 3、图 4)可发现, 三亚湾表、底层水体中 DIN 浓度和 N₂O 的浓度分布趋势相似, 都呈自三亚河河口近岸海区向远岸海区逐渐降低的趋势, 进一步表明了高浓度氮是导致河水和三亚湾海水中 N₂O 过饱和的重要原因之一。

2.3 N₂O 浓度与营养盐等影响因素的关系

对三亚河与三亚湾的 N₂O 浓度与盐度的关系进行 SPSS 统计分析发现, 三亚河与三亚湾海水溶存 N₂O 与盐度之间存在着明显的负相关性($r = 0.869, P < 0.0001, n = 33$)。从图 5a 可以看出, 海水溶存 N₂O 浓度随盐度的升高而降低, 而由表 1、表 2 可知, 三亚河盐度整体上低于三亚湾盐度, 与三亚湾相比, 三亚河本身含有更

高浓度的 N₂O, 因此可推测在此期间, 三亚湾的 N₂O 浓度受到三亚河径流输入的一定影响, 虽然三亚河陆地径流输入的这种影响较弱, 但也是三亚湾海水溶存 N₂O 的一个重要源。

对三亚河与三亚湾的 N₂O 浓度与营养盐的关系进行 SPSS 统计分析则发现, 三亚河和三亚湾海水溶存 N₂O 与硝酸盐($r = 0.801, P < 0.0001, n = 25$) (图 5b), 亚硝酸盐($r = 0.876, P < 0.0001, n = 25$) (图 5c)与氨盐浓度($r = 0.654, P < 0.0001, n = 25$) (图 5d)之间均存在着较为显著的正相关性, 而三亚湾海域表、底层溶解氧(DO)质量浓度范围在 5.99—6.92mg/L, 均远远高于 Devol(1978)提出的在河口和开阔大洋地区开始发生

图5 N_2O 浓度与影响因素的关系Fig.5 Relationship between N_2O concentrations and influencing factors

a. 三亚河与三亚湾 N_2O 浓度与盐度的关系; b. 三亚湾 N_2O 浓度与硝酸盐的关系; c. 三亚湾 N_2O 浓度与亚硝酸盐的关系; d. 三亚湾 N_2O 浓度与氨盐的关系

反硝化作用的临界 DO 浓度 $6.0\mu\text{mol/L}$ 和 $3.9\mu\text{mol/L}$, 因此三亚湾的 N_2O 产生机制很可能是氨盐的氧化, 即硝化作用占主导作用。

2.4 三亚河与三亚湾 N_2O 的海-气通量

估算海空气体交换通量 [F , $\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$], 主要采用 Bolin(1960)提出的滞膜模型以及 Liss 和 Salter 提出的双层模型(Liss *et al.*, 1974)。目前常用 Liss 等(1974)提出的双层模型定量计算气体从海洋表层扩散进入大气中的通量:

$$F = V_t \times (C_{\text{obs}} - C_{\text{eq}})$$

式中, C_{obs} 为溶存气体在表层海水中的浓度; C_{eq} 为气体在表层海水中与大气达平衡时的浓度, 可根据现场温度、盐度由 Weiss 公式得出(Weiss *et al.*, 1980)。 V_t 为气体交换速度 (cm/h), 是风速和气体 S_c 数 (Schmidt number) 的函数, 即 $V_t = (2.85\mu_{10} - 9.65)(S_c/600)^{-1/2}$, 此式中 μ_{10} 为海面上方 10m 处的风速 (m/s)。其中 S_c 数为水的动力粘度与待测气体分子扩散速率之比, 对于特定气体, S_c 数与水温等物理参数有关, 其计算式表示如下: $S_c = 2301.1 - 151.17T + 4.7364T^2 - 0.0059431T^3$, 式中, T 为表层海水水温 ($^{\circ}\text{C}$)。

根据本航次海上平均风速 $6\text{m}/\text{s}$ (约 4 级风), 现场水温, 与大气平衡时水表层 N_2O 的浓度(取本次调查大气浓度的平均值 3.11×10^{-7})以及所测定的表层海水中溶存 N_2O 的浓度, 利用上述公式计算出三亚河与三亚湾的 N_2O 海-气通量, 如表 3 所示。

从表 3 可明显看出, 在调查期间, 三亚河连续站 N_2O 海-气通量变化范围为 $5.71 - 11.63\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 平均值约为 $7.47\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 其海-气通量值随着时间不同有较明显的变化; 三亚湾海域 N_2O 海-气通量变化范围为 $0.33 - 8.26\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 平均值约为 $2.12\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 除了渡口站 S13, 其它站位 N_2O 海-气通量值变化幅度不大。

将三亚河连续站与三亚湾 N_2O 海-气通量值相对比可发现, 三亚湾海-气通量平均值低于三亚河连续站海-气通量平均值, 三亚河连续站和三亚湾渡口站等近岸区站位海-气通量值大于远岸区海气通量值, 这是由于三亚河和三亚湾近岸区受人类活动影响较大, 表层海水溶存 N_2O 处于较高过饱和状态, 从而增加了 N_2O 的海-气交换通量。与国内外已有文献报道的海湾 N_2O 海-气通量研究结果相对比, 本文的研究结果低于 Hashimoto 等(1999)对受人类污染较严重的东京湾调查所得的 N_2O 海-气通量 $1.51 - 153\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 低于张桂玲等(2004)¹⁾对胶州湾调查所得到的 N_2O 年平均海-气通量 $9.29\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 高于徐继荣等(2006)对大亚湾调查所得到的 N_2O 海-气通量 $0.05 - 0.78\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 表明三亚湾 N_2O 释放通量已明显受到人类活动的影响。

3 结论

(1) 三亚湾水体 N_2O 浓度分布受三亚河径流输入的影响, 由于三亚湾受到湾外水体交换等因素的显著作用, 湾外水体交换将三亚河径流的影响弱化。

1) 张桂玲, 2004. 中国近海部分海域溶解甲烷和氧化亚氮的生物地球化学研究. 青岛: 中国海洋大学博士学位论文

表 3 2008 年 4 月三亚河与 2008 年 10 月三亚湾 N_2O 海-气通量 [F : $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$]

Tab.3 Sea-air N_2O flux in Sanya River in April, 2008 and in Sanya Bay October, 2008

三亚河日变化			三亚湾通量分布		
时间	通量 F	站号	通量 F	站号	通量 F
15:30	6.61	S1	2.15	S9	2.24
16:30	8.42	S2	1.57	S10	0.33
19:30	11.63	S3	1.91	S11	1.45
22:30	6.82	S4	1.54	S12	1.86
01:30	5.93	S5	1.17	S13	8.26
04:30	6.88	S6	1.89		
07:30	7.74	S7	1.63		
10:30	5.71	S8	1.64		

三亚湾水体中 N_2O 的浓度范围为 7.57—15.04 nmol/L, 饱和度为 101.8%—202.2%, 均处于过饱和状态, 因此得出三亚湾是大气 N_2O 的净源。三亚湾 N_2O 浓度分布则呈现自三亚河河口近岸海区向远岸海区逐渐降低的趋势, 位于三亚河口和渡口站水体中的 N_2O 浓度明显高于湾内其它海区, 而湾内其它海区 N_2O 的浓度差异不大。

(2) 三亚河 N_2O 浓度日变化较大, 浓度范围在 12.7—17.6 nmol/L, 饱和度范围在 170.9%—236.9%, 全天均处于高度过饱和状态, 且都明显高于三亚湾各站点的 N_2O 浓度和饱和度(除渡口站)。在 24h 的观测周期内, N_2O 浓度受潮汐影响明显, 大体上随着潮水的上涨而逐渐降低, 随着潮水的回落而逐渐升高。

(3) 三亚河连续站 N_2O 的海-气通量变化范围为 5.71—11.63 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 平均值约为 7.47 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$; 三亚湾 N_2O 的海-气通量变化范围为 0.33—8.26 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 平均值约为 2.12 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。三亚河连续站和三亚湾渡口站等近岸区站位 N_2O 海-气通量值高于远岸区站位海-气通量值。

(4) 对三亚河与三亚湾的 N_2O 浓度与盐度, 营养盐等因素的关系进行 SPSS 统计分析得, 三亚河与三亚湾海水溶存 N_2O 与盐度之间存在着明显的负相关性 ($r = 0.869$, $P < 0.0001$, $n = 33$), 三亚湾海水溶存 N_2O 与硝酸盐 ($r = 0.801$, $P < 0.0001$, $n = 25$), 亚硝酸盐 ($r = 0.876$, $P < 0.0001$, $n = 25$) 与氨盐浓度 ($r = 0.654$, $P < 0.0001$, $n = 25$) 之间均存在着显著的正相关性。三亚湾海域表、底层溶氧的质量浓度均远远高于在河口和开阔大洋地区开始发生反硝化作用的临界 DO 浓度, 因此三亚湾水体中的 N_2O 很可能主要是由硝化作用

产生的。

(5) 三亚河已明显受到了较为严重的氮污染, 水体中氮的浓度已劣于四类海水 ($TN = 0.5\text{mg/L}$)。高浓度氮是导致河水和三亚湾海水中 N_2O 过饱和的直接原因。这一情况应引起有关部门的重视。

致谢 中国科学院南京土壤研究所邢光熹研究员、沈光裕副研究员为本研究提供实验支持, 中国科学院南海海洋研究所董俊德研究员为本文提供三亚湾航次营养盐相关数据, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- 王汉奎, 董俊德, 王友绍等, 2005. 三亚湾近 3 年营养盐含量变化及其输送量的估算. 热带海洋学报, 24(5): 90—95
- 车志伟, 车志胜, 李 刚, 2009. 三亚湾海域环境质量现状调查与评价. 海南师范大学学报, 22(1): 70—72
- 李佩佩, 张桂玲, 赵 静等, 2009. 胶州湾及周边海域大气和海水中的 N_2O 和 CH_4 的分布及海气交换通量. 中国海洋大学学报, 39(4): 805—814
- 何雪琴, 温伟英, 何清溪, 2001. 海南三亚湾海域水质状况评价. 台湾海峡, 20(2): 165—170
- 晏维金, 王 蓓, 李新艳等, 2008. 河流溶存 N_2O 的环境化学过程及其在水-气界面交换过程的研究. 农业环境科学学报, 27(1): 0015—0022
- 徐继荣, 王友绍, 王清吉等, 2005. 静态顶空气相色谱法测定海水中的 N_2O . 海洋环境科学, 24(4): 59—62
- 徐继荣, 王友绍, 张凤琴等, 2006. 大亚湾海水中 N_2O 的分布特征与通量的初步研究. 热带海洋学报, 25(3): 63—68
- Bange H W, Rapsomanikis S, Andreae M O, 1996. Nitrous oxide in coastal waters. Global Biogeochem Cycle, 10: 197—207
- Bolin B, 1960. On the exchanges of CO_2 between the atmosphere and the sea. Tellus, 12: 274—281
- Ciceron R J, 1987. Changes in stratospheric ozone. Science, 237: 35—42
- Crutzen P J, 1970. The influence of nitrous oxide on the atmospheric ozone content. Qua J Royal Meteorology Society, 96: 320—327
- Devol, 1978. Bacterial oxygen uptake kinetics as related to biological processes in oxygen deficient zones of the oceans. Deep Sea Research, 25(2): 137—146
- Hashimoto S, Gojo K, Hikota S *et al*, 1999. Nitrous oxide emissions from coastal water in Tokyo Bay. Marine Environmental Research, 47(3): 213—223
- Houghton J T, Ding Y, Griggs D J *et al*, 2001. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, UK and New York, USA: Cambridge University Press, 1—881
- Liss P S, Salter P G, 1974. Flux of gases across the air-sea interface. Nature, 27: 181—184
- Nevison C D, Weiss R F, Erikson D J, 1995. Global oceanic

- emission of nitrous oxide. *J Geophys Res*, 100: 1168—1182
- Solomon S, Dahe Qin, Manning M *et al*, 2007. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, UK and New York, USA: Cambridge University Press, 1—996
- Wang W C, Yung Y L, Lacis A A *et al*, 1976. Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace gases. *Science*, 194: 685—690
- Weiss R F, Price B A, 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 8: 347—359
- ZHOU Wei-hua, Li Tao, Cai Chuang-hua *et al*, 2009. Spatial and temporal dynamics of phytoplankton and bacterioplankton biomass in Sanya Bay, Northern South China Sea. *Journal of Environmental Sciences*, 21: 595—603

N₂O DISTRIBUTION AND MEDIATING FACTORS IN SANYA RIVER AND SANYA BAY

SUN Wen-Ping¹, XU Ji-Rong^{1,2}, YIN Jian-Ping¹, GAO Hua-Sheng², HU You-Mu³, LIN Li¹

(1. *Key Laboratory of Tropical Marine Environmental Dynamics, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510301*; 2. *Faculty of Architectural Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo, 315211*; 3. *Tropical Marine Biological Research Station in Hainan, Chinese Academy of Sciences, Sanya, 572000*)

Abstract Nitrous oxide is one of the green house gases. The concentrations of dissolved nitrous oxide in Sanya River and Sanya Bay were investigated with static head space gas-chromatography in April 2008 and October 2008, respectively. The results showed that the daily N₂O concentrations in Sanya River ranged from 12.7 to 17.6nmol/L, with saturation range from 170.9% to 236.9%; and daily N₂O concentrations in Sanya Bay ranged from 7.57 to 15.04nmol/L, with saturation range from 101.8% to 202.2%. Therefore, the two areas were origins of atmospheric N₂O. Moreover, N₂O concentrations distributed homogeneously in the central part of Sanya Bay but were higher in the nearshore areas that close to human inhabitancy (e.g. the highest concentrations appeared in the estuary and port). Furthermore, there was a notable positive correlation between N₂O concentrations and concentrations of the nitrate, nitrite and ammonium salts, and a negative correlation between N₂O concentrations and the salinities in seawater. In addition, the air-sea flux of N₂O ranged from 5.71 to 11.63 μmol/(m²-d) in Sanya River, and ranged from 0.33 to 8.26μmol/(m²-d) in Sanya Bay, which were calculated based on the Liss and Merlivat double deck model.

Key words Sanya River, Sanya Bay, Nitrous oxide, Distribution, Flux, Influencing factors