

# 闽江口营养盐生物地球化学过程研究

叶翔,陈坚\*,暨卫东,李东义

(国家海洋局第三海洋研究所,厦门 361005)

摘要:对 2007 年在闽江口的全潮观测数据分析表明,在河口过程,悬沙、无机氮、硅与潮汐的变化相反,表现出涨潮时降低,落潮时升高的变化特征;而水位、盐度与潮汐的变化相一致;磷与潮汐的变化不明显,磷酸盐缓冲机制受到悬沙与水相互作用的控制.闽江口水体中硅酸盐、磷酸盐、无机氮浓度范围分别为  $0.63 \sim 9.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.013 \sim 0.075 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.33 \sim 4.24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,因受农业、工业和人类生活的影响,观测的无机氮含量较 20 多年前有大幅上升的趋势.闽江口无机氮、硅浓度与盐度呈显著负相关.研究表明闽江口无机氮、磷、硅营养盐生物地球化学过程中,无机氮、硅在闽江口过程主要是保守性行为,磷则是非保守性行为.陆源冲淡水给闽江口补充了丰富的无机氮、硅营养盐,而陆源冲淡水与海水中磷含量差别不大,硅:氮:磷比值表明闽江口磷是浮游植物的限制性因子.

关键词:营养盐;闽江口;潮汐;行为

中图分类号:X145 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)02-0375-09

## Research the Biogeochemical Processes of Nutrients in Minjiang Estuary

YE Xiang, CHEN Jian, JI Wei-dong, LI Dong-yi

(Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The variations in the concentration and distribution of nutrients and influencing factors in the Minjiang Estuary with a tidal cycle were investigated based on the data obtained during field observations in May 2007. The results showed the suspended sediment, dissolved inorganic nitrogen and silicate were opposite to the change of tidal, while the water level and salinity were consistent with tidal. The buffer mechanism of phosphate was controlled by suspended sand and water. The concentrations of silicate, phosphate and inorganic nitrogen were ranged  $0.63\text{--}9.00 \text{ mg/L}$ ,  $0.013\text{--}0.075 \text{ mg/L}$ ,  $0.33\text{--}4.24 \text{ mg/L}$  respectively. The contents of dissolved inorganic nitrogen in water mass increased remarkably comparing 1980s because of agriculture, industry and living. The research indicated that the nitrate and silicate were conservative, but phosphate was non-conservative in the biogeochemical processes of nutrients in Minjiang Estuary. The diluted water carried abundant inorganic nitrogen, silicate nutrients to Minjiang Estuary and thus phosphate was similar between diluted water and sea water. Based on the results of nutrient ratios, it was suggested that phosphate was a limiting factor for phytoplankton growth in the Minjiang Estuary.

**Key words:** nutrients; Minjiang Estuary; tide; behavior

河口是陆海相互作用的典型区域,同时受河水径流量、潮汐、沉积及再悬浮作用、海洋物理、化学、生物等因素影响,海洋环境独特<sup>[1,2]</sup>.在河口区,潮汐循环对水体理化特征的短期影响是各种理化参数变化的重要原因<sup>[3]</sup>.氮、磷、硅等是海洋生物生长繁殖所必需的营养元素,是控制海洋初级生产力的重要因子.研究表明,通过人类活动输入陆地系统的营养盐有很大一部分通过河流输送至海洋,河流营养盐的输送成了生物地球化学循环和全球/区域环境变化的敏感指示器<sup>[4]</sup>.研究河口海域氮、磷、硅等营养盐对河口区生态环境的保护具有重要意义.Sharp<sup>[5]</sup>在对 Delaware 河口研究时认为,营养盐比值及某些物理条件对河口区富营养化的调控较单一营养盐负荷或浓度显得更重要.

闽江位于我国东南部,是福建省最大的河流,总

流域面积  $60\,992 \text{ km}^2$ ,约占福建省总面积的一半;闽江径流量丰富,多年平均年径流量为  $548.7 \times 10^9 \text{ m}^3$ ,属丰水少沙水系,洪枯季径流量相差悬殊,洪水期出现在 4~7 月,来水量占全年总量的 61%;闽江口岛屿星罗棋布,汊道发育众多,流水受琅岐岛阻隔分为南北两支,南支梅花水道直接注入台湾海峡,北支长门水道受粗芦岛、川石岛及壶江岛等阻隔,又分为乌猪水道、熨斗水道、川石水道和壶江水道<sup>[6]</sup>;闽江河口区属强潮河口,潮汐属正规半日潮,平均潮差  $>4 \text{ m}$ ,受河口地质、地形、径流、波浪和近海水系等因素的影响<sup>[7]</sup>.

关于闽江口氮磷等营养盐的研究已有开

收稿日期:2010-03-02;修订日期:2010-06-17

基金项目:福建省 908 专项评价项目(FJ908-02-02-03);国家海洋局第三海洋研究所基本科研业务费项目(2009015)

作者简介:叶翔(1980~),男,助理研究员,主要研究方向为海洋生物地球化学,E-mail:yexiang335@126.com

\* 通讯联系人,E-mail:cogeol@vip.sina.com

展<sup>[8,9]</sup>,但闽江口潮周期内氮磷硅等营养盐变化的研究鲜见报道.本研究对闽江口海域的溶解无机氮(DIN)、活性磷酸盐( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ )和活性硅酸盐( $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$ )进行一个潮周期内的观测,并同步测量水位、盐度、浊度、流速等参数,探讨了潮汐作用下其他参数对营养盐变化的影响,以期为该区域经济发展和生态环境保护提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 采样区域及时间

在闽江口上游、长门水道和梅花水道交界处、梅花水道、川石水道和闽江口外分别设置 B2、A1、A2、A3、A4 站位,经纬度分别为 E 119° 51.316'、N 26°06.311', E119° 31.822'、N26° 4.770', E119°36.755'、N26° 3.622', E119° 39.537'、N26°7.050'和 E119°44.500'、N26°4.994'(图1),于2007年的5月1日11:00至5月2日12:00进行26h同步连续观测,采用自制采水器采集表层水和底层水,每2h采一次样.期间潮相为天文大潮,天气与海况良好,无降雨现象.

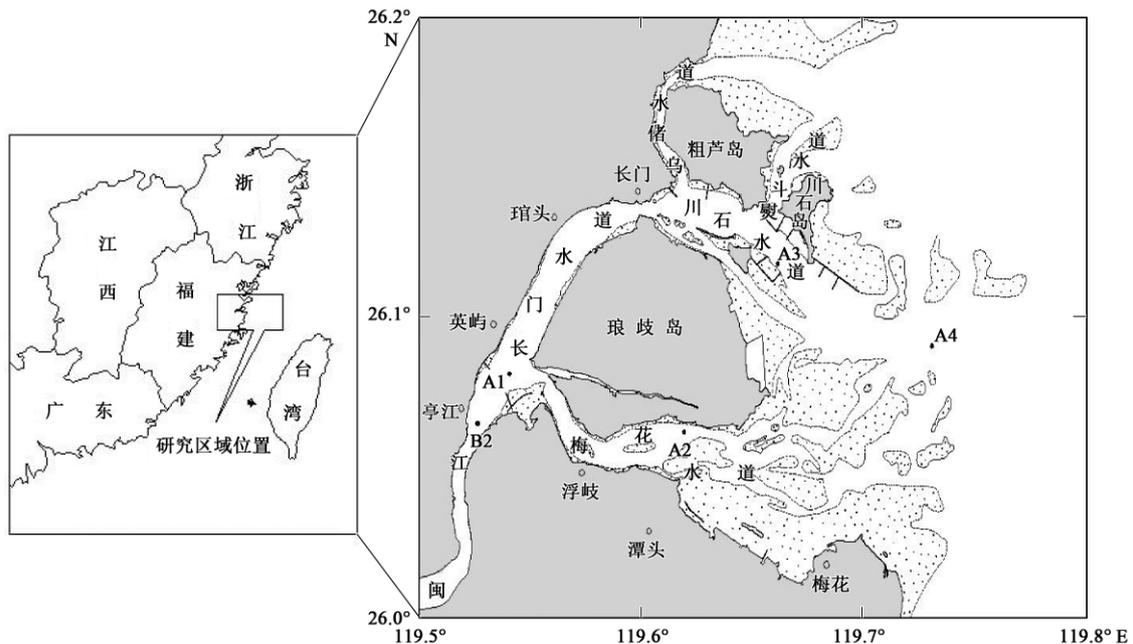


图1 闽江口观测站位

Fig.1 Observing stations in Minjiang Estuary

### 1.2 营养盐调查方法

样品采集与分析方法采用国家标准《海洋调查规范 第4部分:海水化学要素调查》GB 2763.4-2007的方法,水样采集之后立即经0.45 μm微孔滤膜过滤,样品低温保存.分析方法: $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$ 用硅钼蓝法测定, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 测定用抗坏血酸还原磷钼蓝法,亚硝酸盐( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ )测定用重氮-偶氮法,硝酸盐( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )测定用锌镉还原法,氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )测定用次溴酸钠氧化法.溶解无机氮(DIN)含量为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量之和.

### 1.3 其他参数测量

通过温盐深剖面仪CTD(SD204, OBS, Seabird917puls, RBR)同步测量盐度、浊度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 河口水位、盐度、悬沙变化特征

各站涨落潮时间见图2、3.显示A2、A3、A4站盐度落潮时降低,涨潮时升高. A1、A2、A3、A4站采用现场测定的悬沙浓度数据.悬沙浓度总体表现为底层大于表层;不同区位悬沙浓度随潮汐的变化会有不同,其中A2站的悬沙浓度高且表层与底层差别很大;A4站悬沙浓度低且差别小;A1站和A2站悬沙浓度随潮汐变化一致,而A3和A4站悬沙浓度呈现落潮升高、涨潮降低的变化特征.水位变化与盐度变化相似,观测站位受潮汐变化影响明显.

### 2.2 河口营养盐变化特征

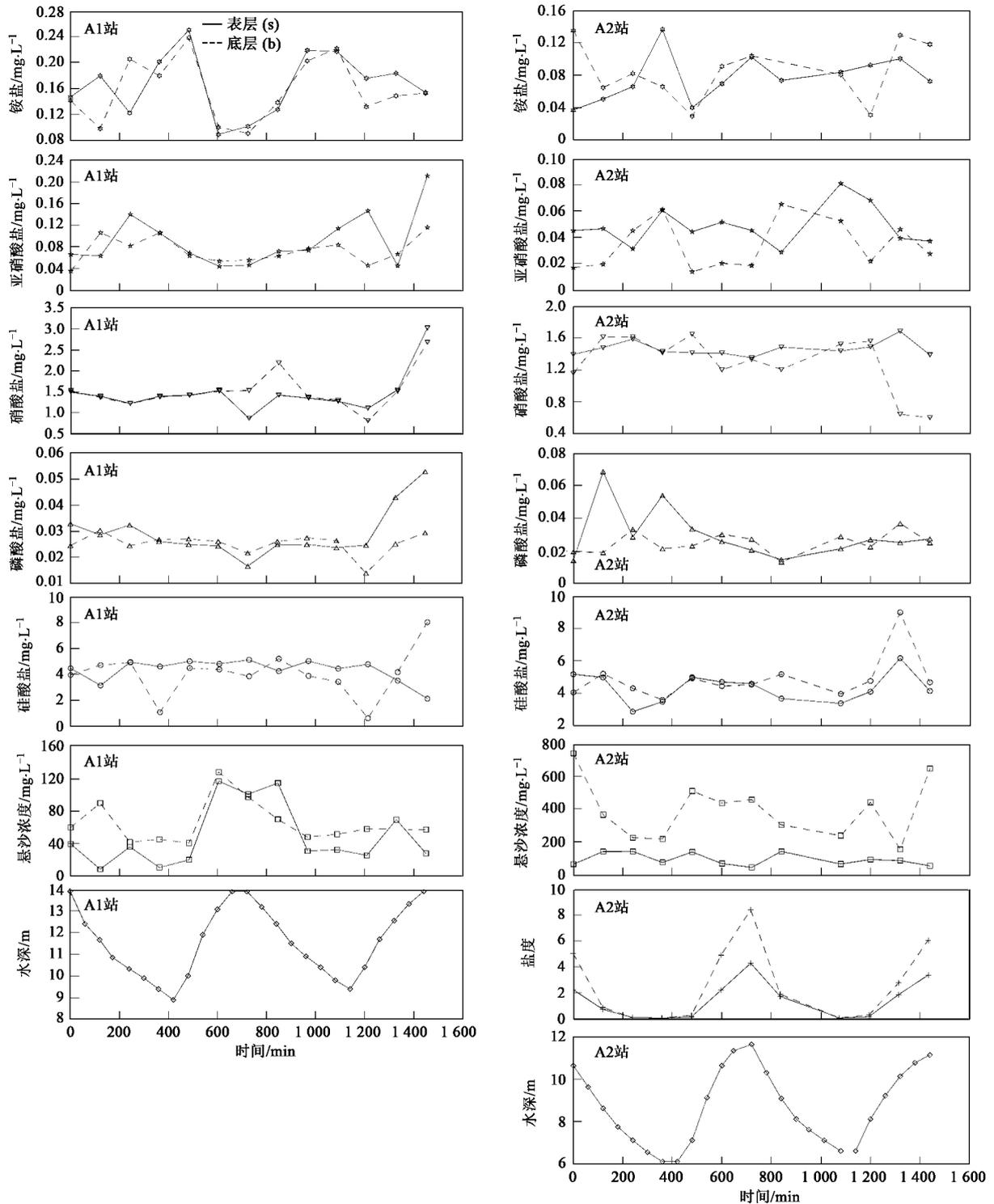


图2 水位、盐度、悬沙浓度及营养盐的潮周期变化

Fig.2 Variation of water level , salinity , suspended sediment concentration and nutrients in tidal cycle

### 2.2.1 $\text{SiO}_3^{2-}$ -Si

在观测的一个全潮内,表层  $\rho(\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si})$  为  $1.86 \sim 7.81 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其平均值的高值  $4.33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  在 A1 和 A2 站; 底层  $\rho(\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si})$  为  $0.63 \sim 9.00$

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其平均值的高值  $4.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  在 A3 站(表 1). 较 1984 年闽江口  $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$  浓度高得多(表 2). 闽江口  $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$  浓度高于长江口和珠江口(表 2). 各站  $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$  全潮变化一致, 且表、底层浓度接近,

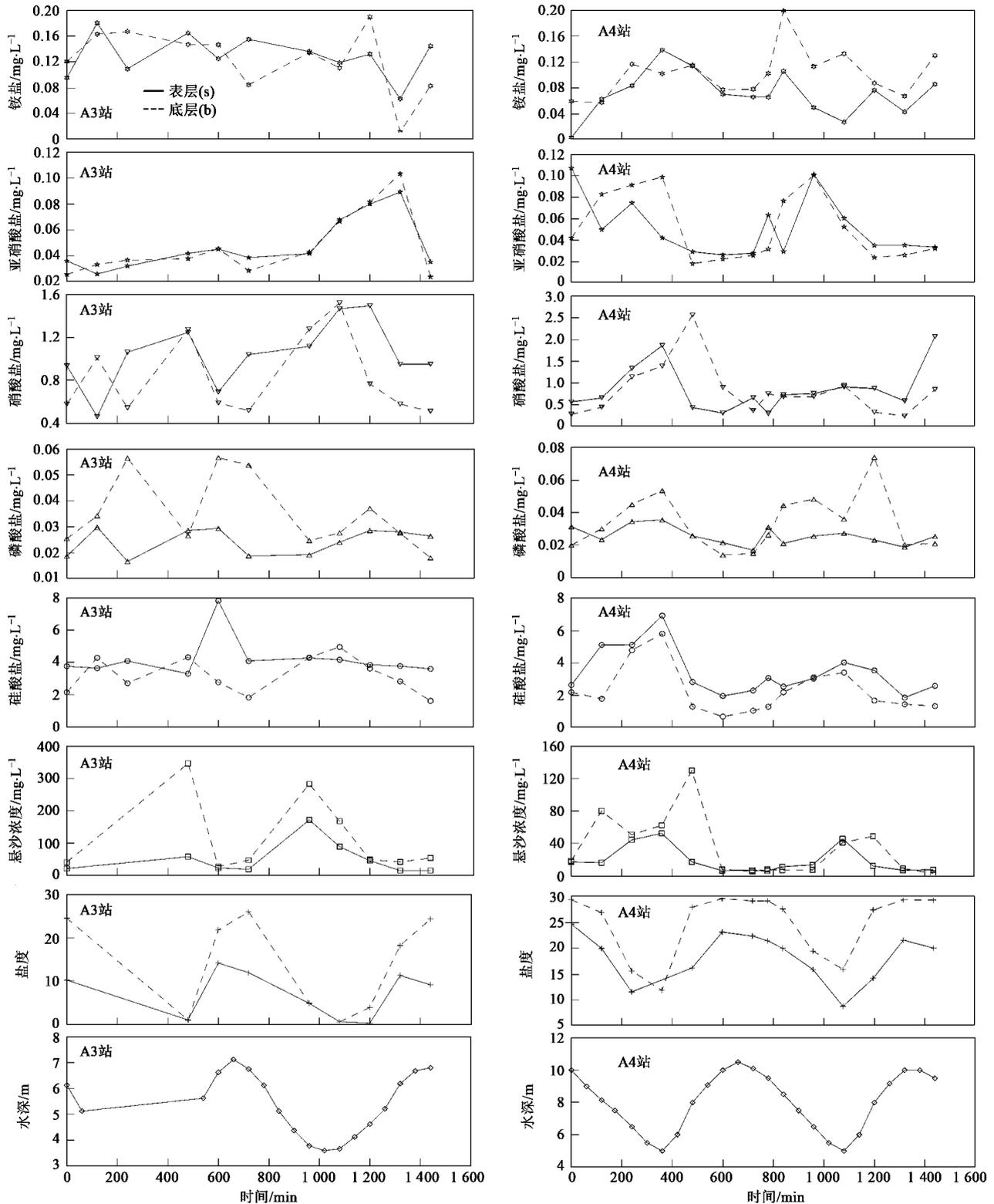


图3 水位、盐度、悬沙浓度及营养盐的潮周期变化

Fig. 3 Variation of water level, salinity, suspended sediment concentration and nutrients in tidal cycle

底部沉积物对 $\text{SiO}_3^{2-}$ -Si 释放的影响不容忽视<sup>[10]</sup>。A4 站 $\text{SiO}_3^{2-}$ -Si 随潮汐变化明显,呈现相反的变化特征(图 2.3)。

### 2.2.2 $\text{PO}_4^{3-}$ -P

在观测的一个全潮内,表层  $\rho(\text{PO}_4^{3-}$ -P) 为  $0.014 \sim 0.068 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其平均值的高值  $0.031$

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  在 B2 站; 底层  $\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$  为  $0.013 \sim 0.075 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其平均值的高值  $0.035 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  在 B2、A3 站 (表 1)。明显高于 1984 年闽江口  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度 (表 2)。与其他河口区相比, 闽江口  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  低于珠江口, 而高于长江口 (表 2)。表、底层  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度变化一致, 且浓度大小接近, 表明

河口区  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  具有缓冲特性。表层  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  呈江口向海域下降的趋势, 稀释作用使其含量降低。底层  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  在 A3、A4 站有较高值。A1、A2 站在所观测的全潮周期中,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度变化不明显。A3、A4 站底层  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度整体上较表层高, 变化复杂 (图 2、3)。

表 1 闽江口各形态营养盐质量浓度统计特征/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Statistical characteristics for the concentrations of nutrients in Minjiang Estuary/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

站位	营养盐质量浓度	表层		底层	
		平均值	范围	平均值	范围
A1	$\rho(\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si})$	$4.33 \pm 0.88$	2.13 ~ 5.11	$4.05 \pm 1.81$	0.63 ~ 8.01
	$\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$	$0.029 \pm 0.009$	0.017 ~ 0.053	$0.025 \pm 0.004$	0.014 ~ 0.030
	$\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$	$0.092 \pm 0.049$	0.044 ~ 0.211	$0.073 \pm 0.025$	0.035 ~ 0.116
	$\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$	$1.46 \pm 0.50$	0.87 ~ 3.02	$1.52 \pm 0.46$	0.81 ~ 2.68
	$\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$	$0.167 \pm 0.048$	0.090 ~ 0.250	$0.158 \pm 0.048$	0.091 ~ 0.238
	$\rho(\text{DIN})$	$1.72 \pm 0.54$	1.02 ~ 3.38	$1.75 \pm 0.46$	0.99 ~ 2.95
	A2	$\rho(\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si})$	$4.33 \pm 0.93$	2.84 ~ 6.15	$4.86 \pm 1.39$
$\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$		$0.030 \pm 0.016$	0.014 ~ 0.068	$0.025 \pm 0.007$	0.013 ~ 0.037
$\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$		$0.048 \pm 0.015$	0.028 ~ 0.081	$0.034 \pm 0.019$	0.014 ~ 0.065
$\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$		$1.46 \pm 0.09$	1.35 ~ 1.68	$1.29 \pm 0.36$	0.60 ~ 1.64
$\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$		$0.077 \pm 0.028$	0.037 ~ 0.137	$0.085 \pm 0.036$	0.030 ~ 0.135
$\rho(\text{DIN})$		$1.59 \pm 0.10$	1.47 ~ 1.82	$1.40 \pm 0.33$	0.75 ~ 1.74
A3		$\rho(\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si})$	$4.21 \pm 1.23$	3.29 ~ 7.81	$3.21 \pm 1.14$
	$\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$	$0.024 \pm 0.005$	0.017 ~ 0.030	$0.035 \pm 0.014$	0.018 ~ 0.057
	$\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$	$0.048 \pm 0.021$	0.026 ~ 0.089	$0.048 \pm 0.026$	0.023 ~ 0.103
	$\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$	$1.04 \pm 0.30$	0.46 ~ 1.49	$0.83 \pm 0.37$	0.51 ~ 1.52
	$\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$	$0.129 \pm 0.033$	0.063 ~ 0.180	$0.123 \pm 0.050$	0.011 ~ 0.190
	$\rho(\text{DIN})$	$1.22 \pm 0.31$	0.67 ~ 1.71	$1.01 \pm 0.39$	0.62 ~ 1.70
	A4	$\rho(\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si})$	$3.40 \pm 1.44$	1.86 ~ 6.94	$2.29 \pm 1.49$
$\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$		$0.026 \pm 0.006$	0.017 ~ 0.036	$0.034 \pm 0.017$	0.014 ~ 0.074
$\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$		$0.051 \pm 0.027$	0.026 ~ 0.107	$0.052 \pm 0.031$	0.018 ~ 0.100
$\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$		$0.86 \pm 0.54$	0.29 ~ 2.07	$0.82 \pm 0.61$	0.23 ~ 2.57
$\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$		$0.071 \pm 0.035$	0.004 ~ 0.138	$0.103 \pm 0.037$	0.058 ~ 0.198
$\rho(\text{DIN})$		$0.98 \pm 0.55$	0.40 ~ 2.19	$0.98 \pm 0.62$	0.33 ~ 2.70
B2		$\rho(\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si})$	$3.89 \pm 0.87$	2.88 ~ 5.20	$4.32 \pm 1.09$
	$\rho(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$	$0.031 \pm 0.006$	0.027 ~ 0.047	$0.035 \pm 0.016$	0.024 ~ 0.075
	$\rho(\text{NO}_2^-\text{-N})$	$0.071 \pm 0.009$	0.061 ~ 0.088	$0.084 \pm 0.034$	0.057 ~ 0.163
	$\rho(\text{NO}_3^-\text{-N})$	$1.35 \pm 0.11$	1.20 ~ 1.54	$1.56 \pm 0.73$	1.11 ~ 3.83
	$\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$	$0.217 \pm 0.044$	0.146 ~ 0.279	$0.201 \pm 0.053$	0.103 ~ 0.249
	$\rho(\text{DIN})$	$1.64 \pm 0.08$	1.54 ~ 1.78	$1.84 \pm 0.76$	1.40 ~ 4.24

表 2 闽江口营养盐与其他河口的比较

Table 2 Comparison of nutrients concentration between Minjiang Estuary and others

河口	$\text{DIN}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	文献
闽江口 (2007 年 5 月)	1.43 (表)	4.03 (表)	0.029 (表)	本研究
	1.40 (底)	3.75 (底)	0.030 (底)	
长江口 (2004 年 8 月)	0.99 (表)	1.46 (表)	0.018 (表)	[10]
	1.04 (底)	1.49 (底)	0.014 (底)	
珠江口 (2006 年 7 月)	1.51 (表)	3.13 (表)	0.047 (表)	[11]
	1.28 (底)	2.66 (底)	0.045 (底)	
闽江口 (1984 年 5 月)	$118.49 \times 10^{-3}$ (表)	$4146.6 \times 10^{-3}$ (表)	$0.24 \times 10^{-3}$ (表)	[14]
	$8.52 \times 10^{-3}$ (底)	$214.4 \times 10^{-3}$ (底)	$0.21 \times 10^{-3}$ (底)	

### 2.2.3 无机氮

闽江口水体 3 种不同形态的溶解无机氮中,  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  含量最高. 在观测的一个全潮内(表 1),  $\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$  占  $\rho(\text{DIN})$  的 69.2% ~ 97.4%. 闽江口海域中氮营养盐含量处于较高水平, 调查站位达到或超过国家海水水质四类标准, 无机氮含量严重超标. 闽江口 1986 年丰水期  $\rho(\text{NO}_3^- \text{-N})$  为 0.2 ~ 2.8  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\rho(\text{NH}_4^+ \text{-N})$  为 0.02 ~ 0.15  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\rho(\text{NO}_2^- \text{-N})$  为 0.018 ~ 0.074  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [9]. 与 20 多年前数据比较, 表明闽江口各形态溶解无机氮的含量升高, 与珠江口 20 年来营养盐变化研究一致[11], 闽江流域在 20 多年前以种植业为主, 畜牧业不发达, 城市生活排放也不一样, DIN 含量低; 随着工业化和城市化水平的提高, 主要受农业施肥和工业排放剧烈影响, 2007 年闽江排污口主要污染物含  $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 、悬浮物和  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ , 其中排海污染物氮磷为 46 929 t[12], 导致 DIN 含量上升迅速. 与其他河口比较, 闽江口的营养盐含量处于较高水平(表 2). 在河口区域, 主要以水平运输为主, 河流输入、沿岸的污水排放占营养盐输入的绝大部分[13]. 闽江口水体中较高的  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  水平, 说明闽江流域污染排放是一个重要的影响因素. 5 月属闽江口丰水期, 且水温高, 有机质的氧化分解能释放出  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ , 这也是  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  较高的原因.

水平分布上, 无论是表层还是底层水,  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  含量呈现由闽江口内向口外近海逐渐递减的趋势, 这

与长江口[10]、珠江口[11]等其他河口区的研究一致. 表层和底层  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  浓度接近且变化一致; 除 A1 站外, A2、A3、A4 站位  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的全潮变化与盐度表现为相反的关系, 表明涨落潮时  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的保守性. 各站  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  的全潮变化一致; 除 A2 站底层  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  浓度低于表层外, A1、A3、A4 站位表、底层接近; 除 A3 站外, 其余各站总体表现为随落潮而升高, 随涨潮而降低, 受海水稀释作用影响. 各站  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  全潮变化较为一致; A2、A3 站随潮汐变化不明显, A1、A4 站潮周期变化显著, 体现了海水的稀释作用(图 2、3).

$\text{NO}_3^- \text{-N}$  是氮的稳定存在形式, 具有不被悬浮颗粒物吸附或包裹的保守行为, 受陆源排放的影响, 在近岸出现  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的高值, 口外由于海水的稀释作用, 其含量会逐渐降低; DIN 含量的分布和  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  相似, 海水的稀释作用显著.  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  和  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  的分布变化规律不如  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  明显.

### 2.3 河口营养盐之间的比值变化

N/P、Si/P 和 Si/N 不仅反映水域营养盐的陆源输入、海流输入、大气沉降以及人类活动的影响, 同时也在一定程度上反映了海水中营养盐的再生和循环机制[15]. 海水中适宜的 N/P、Si/P 和 Si/N 比有利于浮游植物的生长和繁殖, 但其中某种营养盐的缺乏将限制生物的生长和繁殖. 由表 3 可见, 闽江口  $\rho(\text{DIN})/\rho(\text{PO}_4^{3-} \text{-P})$  远高于海洋浮游植物生长的 Redfield 系数 [ $\rho(\text{N})/\rho(\text{P}) = 16$ ][16], 该海域无机氮相对充足, 而无机磷缺乏.

表 3 闽江口各形态营养盐质量浓度之间比值  
Table 3 Ratios among nutrients in waters of the Minjiang Estuary

站位	营养盐质量浓度	表层		底层	
		平均值	范围	平均值	范围
A1	$\rho(\text{DIN})/\rho(\text{PO}_4^{3-} \text{-P})$	60.2 ± 8.9	41.3 ~ 69.5	69.5 ± 13.5	51.6 ~ 100.4
	$\rho(\text{SiO}_3^{2-} \text{-Si})/\rho(\text{PO}_4^{3-} \text{-P})$	166.2 ± 66.0	40.3 ~ 308.9	156.0 ± 61.1	40.9 ~ 272.8
	$\rho(\text{SiO}_3^{2-} \text{-Si})/\rho(\text{DIN})$	2.75 ± 0.99	0.63 ~ 5.02	2.25 ± 0.79	0.64 ~ 3.26
A2	$\rho(\text{DIN})/\rho(\text{PO}_4^{3-} \text{-P})$	63.4 ± 25.2	23.1 ~ 107.1	60.4 ± 21.9	22.3 ~ 94.8
	$\rho(\text{SiO}_3^{2-} \text{-Si})/\rho(\text{PO}_4^{3-} \text{-P})$	174.4 ± 83.5	64.1 ~ 359.7	204.6 ± 71.5	128.5 ~ 385.6
	$\rho(\text{SiO}_3^{2-} \text{-Si})/\rho(\text{DIN})$	2.74 ± 0.59	1.69 ~ 3.50	3.91 ± 2.47	2.31 ~ 10.99
A3	$\rho(\text{DIN})/\rho(\text{PO}_4^{3-} \text{-P})$	52.5 ± 17.0	22.4 ~ 72.7	33.2 ± 18.2	11.7 ~ 61.5
	$\rho(\text{SiO}_3^{2-} \text{-Si})/\rho(\text{PO}_4^{3-} \text{-P})$	179.3 ± 54.2	115.3 ~ 266.1	104.1 ± 51.3	33.7 ~ 179.3
	$\rho(\text{SiO}_3^{2-} \text{-Si})/\rho(\text{DIN})$	3.79 ± 1.95	2.25 ~ 9.06	3.23 ± 0.44	2.60 ~ 4.05
A4	$\rho(\text{DIN})/\rho(\text{PO}_4^{3-} \text{-P})$	37.9 ± 19.0	13.6 ~ 86.2	34.4 ± 26.8	5.9 ~ 104.3
	$\rho(\text{SiO}_3^{2-} \text{-Si})/\rho(\text{PO}_4^{3-} \text{-P})$	120.7 ± 49.6	14.7 ~ 217.8	69.1 ± 26.4	22.6 ~ 109.4
	$\rho(\text{SiO}_3^{2-} \text{-Si})/\rho(\text{DIN})$	3.98 ± 1.58	1.18 ~ 7.29	2.83 ± 1.50	0.48 ~ 5.87
B2	$\rho(\text{DIN})/\rho(\text{PO}_4^{3-} \text{-P})$	55.0 ± 8.5	34.2 ~ 65.1	58.3 ± 18.6	18.7 ~ 93.0
	$\rho(\text{SiO}_3^{2-} \text{-Si})/\rho(\text{PO}_4^{3-} \text{-P})$	129.6 ± 32.2	90.4 ~ 193.0	143.1 ± 52.3	44.6 ~ 203.6
	$\rho(\text{SiO}_3^{2-} \text{-Si})/\rho(\text{DIN})$	2.37 ± 0.50	1.81 ~ 3.24	2.46 ± 0.61	1.49 ~ 3.46

根据 Justic 原则评估每一种营养盐的化学计量限制: 当海水中  $\rho(\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si})/\rho(\text{PO}_4^{3-}-\text{P}) > 22$  和  $\rho(\text{DIN})/\rho(\text{PO}_4^{3-}-\text{P}) > 22$  时,  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  为限制因子;  $\rho(\text{DIN})/\rho(\text{PO}_4^{3-}-\text{P}) < 10$  和  $\rho(\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si})/\rho(\text{DIN}) > 1$  时, DIN 为限制因子; 若  $\rho(\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si})/\rho(\text{PO}_4^{3-}-\text{P}) < 10$  和  $\rho(\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si})/\rho(\text{DIN}) < 1$ , 则  $\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si}$  为限制因子<sup>[17]</sup>. 闽江口表层水  $\rho(\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si})/\rho(\text{PO}_4^{3-}-\text{P})$  变化为 120.7 ~ 179.3,  $\rho(\text{DIN})/\rho(\text{PO}_4^{3-}-\text{P})$  变化为 37.9 ~ 63.4 (表 3), 体现出无机磷的限制. 闽江口底层水  $\rho(\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si})/\rho(\text{PO}_4^{3-}-\text{P})$  变化为 69.1 ~ 204.6,  $\rho(\text{DIN})/\rho(\text{PO}_4^{3-}-\text{P})$  变化为 33.2 ~ 69.5 (表 3), 同样体现出无机磷的限制.

#### 2.4 营养盐河口过程的保守性与非保守性行为

营养盐与盐度关系表明 (图 4), 在一个潮周期内, 闽江口  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度与盐度呈显著的负相关 ( $n = 68$ ,  $r = 0.85$ ,  $p < 0.01$ ), 主要受潮汐影响, 呈现保守行为, 这与许清辉等<sup>[9]</sup>对 1986 年闽江口丰水期营养盐的研究一致; 表层和底层  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度与盐度关系有所不同, 表层数据显示二者关系更为密切.  $\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si}$  和盐度呈显著的负相关关系 ( $n = 67$ ,  $r = 0.79$ ,  $p < 0.01$ ), 同样主要受潮汐影响, 呈现保守行为; 底层  $\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si}$  浓度与盐度关系更为密切, 这主要与底层悬沙浓度较高有关 (图 2、3), 与底部表层沉

积物性质有关. 沉积物中有机物的分解使营养盐得以再生, 并释放至水中, 因此沉积物中生物地球化学过程对营养盐起着重要作用<sup>[18]</sup>. A2、A3、A4 站表层沉积物的平均粒径为 58.45、346.91、66.15  $\mu\text{m}$ , 沉积物类型分别为粉砂质砂、中砂、砂质粉砂, 加上底层再悬浮现象明显<sup>[19]</sup>, 有利于沉积物中  $\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si}$  的析出.  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si}$  浓度受物理混合作用控制, 二者的潮汐变化特征指示了海水和淡水的稀释和混合效应<sup>[15]</sup>. 闽江口  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  与浓度关系离散 (图 4), 与 1986 年闽江口丰水期营养盐的研究一致<sup>[9]</sup>, 呈非保守行为, 海水的稀释效应不明显, 影响  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  浓度变化的因素复杂.  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  不稳定会被氧化成  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  和  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的变化还与盐度有关, 盐度高能促进悬浮颗粒物和沉积物释放出  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ <sup>[20, 21]</sup>;  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  是三态无机氮循环中的中间形态, 化学性质也不稳定. 河口区  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  缓冲机制, 即河口悬浮体含量较高的水域颗粒物能吸附大量的  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ , 而在悬浮体含量较低的水域被吸附的  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  又从悬浮物中向水体释放出来, 从而使  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  含量在河口内变化较小<sup>[22-24]</sup>. 闽江口  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si}$  的保守行为和  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  的缓冲作用与长江口及九龙江口的研究一致<sup>[25-27]</sup>.

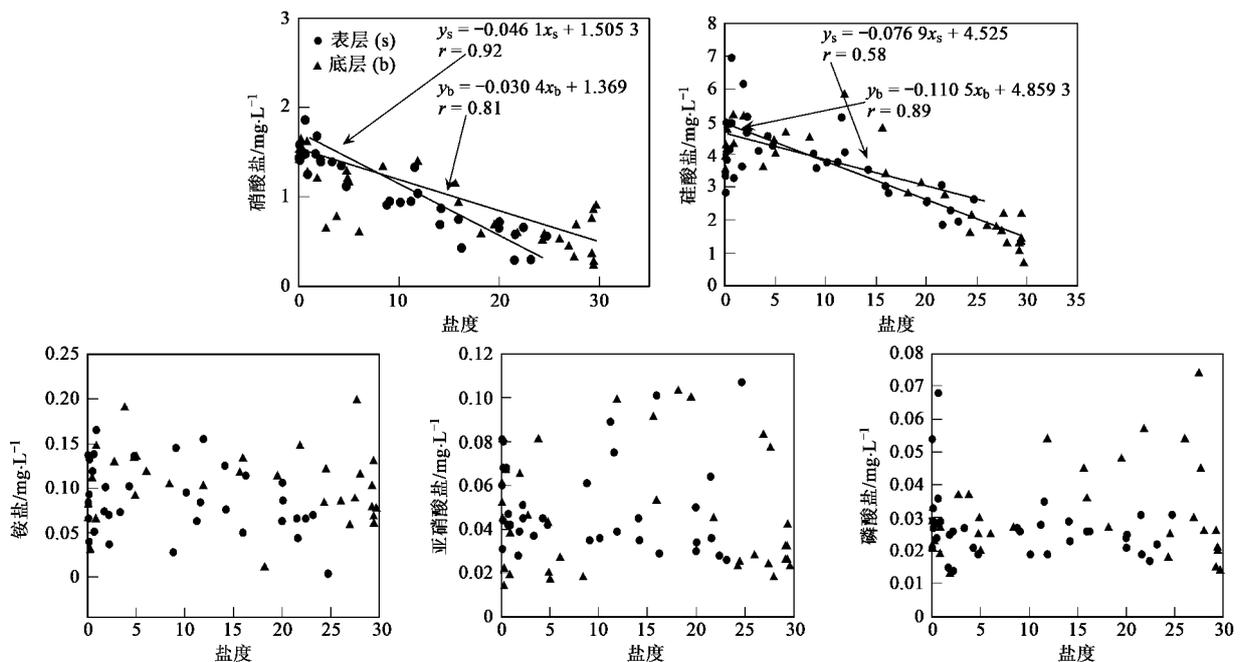


图 4 营养盐浓度和盐度关系

Fig. 4 Relationship between nutrients concentration and salinity

## 2.5 营养盐河口过程悬浮物的吸附与释放作用

闽江口 $\text{SiO}_3^{2-}$ -Si和悬沙浓度关系大致有2个特征(图5),悬沙浓度 $< 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{SiO}_3^{2-}$ -Si浓度有随悬沙浓度升高而增大的趋势,一定程度上反映了悬沙对 $\text{SiO}_3^{2-}$ -Si析出的影响;悬沙浓度 $> 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,集中在底层, $\text{SiO}_3^{2-}$ -Si浓度变化不明显,表明悬沙对 $\text{SiO}_3^{2-}$ -Si的吸收和释放。九龙江口的研究发现 $\text{SiO}_3^{2-}$ -Si的变化与悬浮物的存在有关<sup>[28]</sup>。 $\text{PO}_4^{3-}$ -P和悬沙浓度关系表现为在悬沙

浓度 $< 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{PO}_4^{3-}$ -P浓度呈离散分布,表明悬沙对 $\text{PO}_4^{3-}$ -P的缓冲效应不明显;悬沙浓度 $> 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,集中在底层, $\text{PO}_4^{3-}$ -P浓度变化不大,一定程度上反映了悬沙对 $\text{PO}_4^{3-}$ -P的缓冲效应(图5)。闽江口 $\text{PO}_4^{3-}$ -P缓冲机制受到悬沙与水相互作用的控制<sup>[10]</sup>。底层悬沙浓度 $> 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ -Si和 $\text{PO}_4^{3-}$ -P浓度变化不大,这与悬沙多,浮游生物少,浮游生物对营养盐利用的影响小有关。

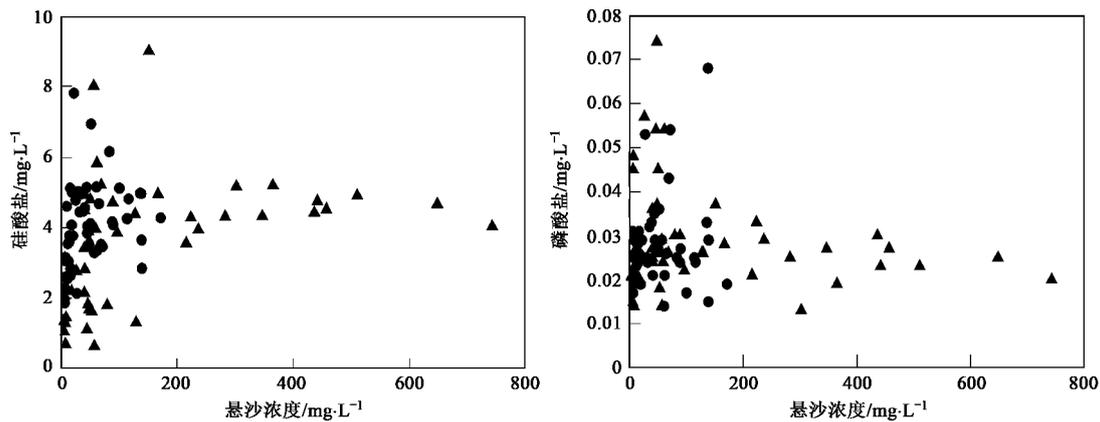


图5 营养盐与悬沙浓度关系

Fig.5 Relationship between nutrients and suspended sediment concentration

## 3 结论

(1)河口区营养盐因受到潮汐的影响,使得这个受生物、化学制约的过程再加上流量和流向的变化因素,情况更加复杂多变。潮汐的涨落是推动河口底层营养物质垂直运动的重要因素。在河口过程悬沙、无机氮、硅与潮汐的变化相反,表现出涨潮时降低,落潮时升高的变化特征;水位、盐度与潮汐的变化相一致;磷与潮汐的变化不明显, $\text{PO}_4^{3-}$ -P缓冲机制受到悬沙与水相互作用的控制。因受农业、工业和人类生活的影响,观测的DIN含量较20多年前有大幅上升的趋势。

(2)闽江口 $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{SiO}_3^{2-}$ -Si浓度与盐度呈显著负相关, $\text{SiO}_3^{2-}$ -Si浓度的变化受悬沙浓度和底部沉积物的影响。 $\text{PO}_4^{3-}$ -P缓冲机制受到悬沙与水相互作用的控制。研究表明闽江口无机氮、磷、硅营养盐生物地球化学过程中无机氮、硅在闽江口过程主要是保守性行为,磷是非保守性行为。陆源冲淡水输送给闽江口补充了丰富氮、硅营养盐,而陆源冲淡水与海水中磷含量差别不大,Si:N:P比值研究结果表明闽江

口磷是浮游植物的限制性因子。

致谢:本研究得到国家海洋局第三海洋研究所的胡毅、王爱军、黄福兴等人野外作业的支持,谨致谢忱。

### 参考文献:

- [1] Balls P W. Nutrient inputs to estuaries from nine Scottish east coast river: influence of estuarine processes on input to the North Sea [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1994, 39: 329-352.
- [2] Tian R C, Hu F X, Martin M. Summer nutrient front s in t he Changjiang (Yangtze River) estuary [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1993, 37: 27-41.
- [3] Dittmar T, Lara R J. Driving forces behind nutrient and organic matter dynamics in a mangrove tidal creek in north brazil [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2001, 52: 249-259.
- [4] 晏维金. 人类活动影响下营养盐向河口/近海的输出和模型研究 [J]. 地理研究, 2006, 25: 825-835.
- [5] Sharp J H. Long term nutrient trends and phytoplankton response in Delaware Estuary. USA [M]. Dallas: Crown Press, 2003.
- [6] 俞鸣同. 闽江河口北支冬季盐水入侵的分析 [J]. 福建地理, 1991, 10: 39-41.
- [7] 刘梅冰. 闽江下游河道水动力水质动态模拟 [D]. 福州: 福建师范大学, 2003.

- [8] 阮金山. 闽江口海区硝酸盐和盐度与浮游生物关系的探讨 [J]. 福建水产, 1989, 2:32-36.
- [9] 许清辉, 郭延宗, 林锋, 等. 闽江口无机氮营养盐的行为及入海通量 [J]. 厦门大学学报, 1991, 30(6):632-634.
- [10] 周俊丽, 刘正涛, 孟伟, 等. 长江口营养盐浓度变化及分布特征 [J]. 环境科学研究, 2006, 19(6):139-144.
- [11] 马媛, 魏巍, 夏华永, 等. 珠江口伶仃洋海域营养盐的历史变化及影响因素研究 [J]. 海洋学报, 2009, 31(2):69-77.
- [12] 福建省海洋与渔业局. 2007年福建省海洋环境状况公报 [R]. 福州:2008. 9-11
- [13] 任玲, 杨军. 海洋中氮营养盐循环及其模型研究 [J]. 地球科学进展, 2000, 15(1):58-64.
- [14] 国家海洋局第三海洋研究所. 海岸带和海涂资源综合调查资料 [R]. 厦门:1986.
- [15] 周淑青, 沈志良, 李峥, 等. 长江口最大浑浊带及邻近水域营养盐的分布特征 [J]. 海洋科学, 2007, 31(6):34-42.
- [16] Redfield A C, Ketchum B H, Richards F A. The influence of organisms on the composition seawater [A]. In: Hill M N. The Sea (Vol. 2) [C]. New York: John Wiley, 1963. 22-77.
- [17] Justić D, Rabalais N N, Turner R E, *et al.* Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters: stoichiometric nutrient balance and its consequences [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1995, 40:339-356.
- [18] Conley D J, Stockenberg A, Carman R, *et al.* Sediment-water nutrient fluxes in the Gulf of Finland, Baltic Sea [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1997, 45:591-598.
- [19] 李东义. 闽江口悬浮泥沙特征及输送过程初探 [D]. 厦门: 国家海洋局第三海洋研究所, 2008.
- [20] 孟伟, 秦延文, 郑丙辉, 等. 长江口水体中氮、磷含量及其化学耗氧量的分析 [J]. 环境科学, 2004, 25(6):65-68.
- [21] 刘敏, 侯立军, 许世远, 等. 盐度变化对崇明东部河口潮滩氮营养盐循环影响实验模拟研究 [J]. 海洋环境科学, 2004, 23(4):6-9.
- [22] Froelich P N, Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: a primer on the phosphate buffer mechanism [J]. Limnology Oceanography, 1988, 33:649-668.
- [23] Filipelli G M, Delaney M L. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60:1479-1495.
- [24] Seitzinger S P, Kroeze C. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1998, 12:93-113.
- [25] 王正方, 姚龙奎, 阮小正. 长江口营养盐分布与变化特征 [J]. 海洋与湖沼, 1983, 14(4):324-332.
- [26] 黄尚高, 杨嘉东, 暨卫东, 等. 长江口水体活性硅、氮、磷含量的时空变化及相互关系 [J]. 台湾海峡, 1986, 5(2):114-123.
- [27] 张远辉, 王伟强, 黄自强. 九龙江口盐度锋面及其营养盐的化学行为 [J]. 海洋环境科学, 1999, 18(4):2-7.
- [28] 李法西, 吴瑜端, 王隆发. 河口硅酸盐物理化学过程研究 [J]. 海洋与湖沼, 1964, 6(4):311-321.