

渤海湾海河口区氮的迁移*

古堂秀 徐贤义 戴敏英 周陈年

(中国科学院海洋研究所)

对于氮在河口区、海湾、大洋中的分布,氮的迁移,以及氮的地球化学,国内外已作过大量研究 (Cooper, 1937; Brand, 1937—42; 顾宏堪等, 1981, 1982)。本文主要从环境化学的角度了解渤海湾海河口区氮的分布规律,探讨各态氮从河口区入海后的变化、迁移和转化过程,为研究海洋中氮的迁移提供依据,也为氮的含量变化以及富营养化程度对河口区生物及水产资源的影响提供必要数据。

一、调查分析方法

1984 年 5 月, 8 月, 10 月对渤海湾海河口近岸海域 (东经 118° 以西, 北纬 $38^{\circ}50'$ 以

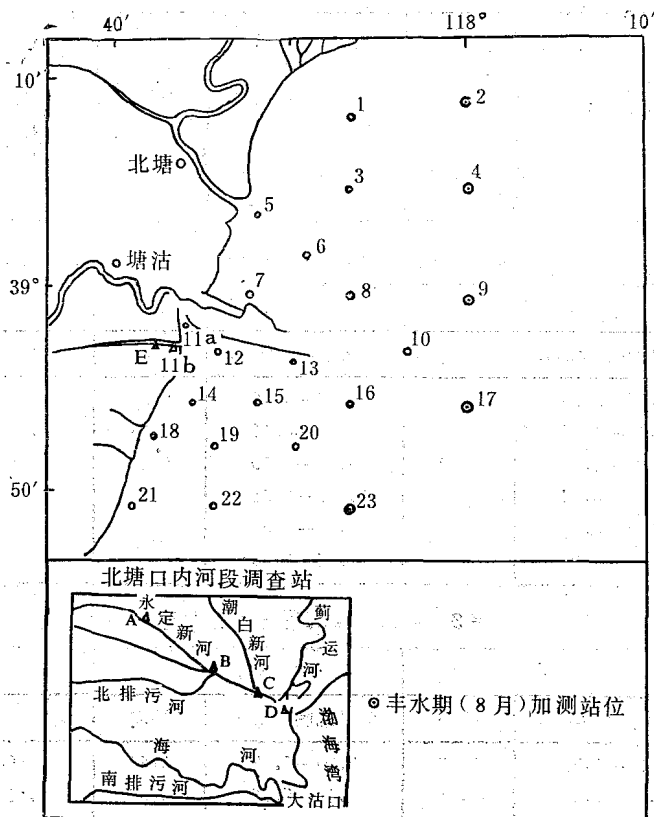


图 1 海河口区调查站位

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1406 号。

收稿日期: 1986 年 8 月 12 日。

北)和受潮汐影响河段共设 29 个站位(图 1)进行了三次现场调查。将调查区分为三个区段:永定新河河口段(指受潮汐影响的 A, B, C, D 站),大沽排污口区(指南排污河河口段的 E 和 11b 站以及海河防潮闸外的 11a 站),河口近岸海域(指上述二个区以外的站位)。

调查项目有总氮、有机氮、氨、亚硝酸盐、硝酸盐以及水温、盐度、水深等,分析方法是: NH_4^+-N , 次溴酸钠氧化法; NO_2^--N , 重氮-偶氮光度法; NO_3^--N , Cu-Cd 还原-重氮偶氮光度法;TN (总氮),过硫酸盐高温氧化-Cu-Cd 还原法 (Lucia Solorgno, 1980);TON (总有机氮),由 TN (总氮)减 TIN (总无机氮)。

水样经过滤后取用,上述测定项目均在采样后 24h 内进行分析。

二、结果和讨论

1. 氮的含量变化与分布

入海河流中的氮由河口进入河口近岸海域时,由于海水的稀释扩散,化学转化以及生

表 1 永定新河河口段各态氮含量

项目	5 月		8 月		10 月	
	含量范围 mg/L	平均	含量范围 mg/L	平均	含量范围 mg/L	平均
TN	1.48—2.59	2.22	5.54—8.23	6.66	3.71—12.53	8.90
TON	0.74—1.00	0.88	3.50—6.06	4.61	2.53—12.50	8.53
TIN	0.50—1.66	1.34	1.74—2.32	2.08	0.03—1.18	0.37
NH_4^+-N	0.05—0.24		0.33—1.97		0.01—0.12	
NO_2^--N	0.16—0.89		0.13—1.11		0—0.13	
NO_3^--N	0.29—0.58		0—1.58		0—0.93	

表 2 大沽口排污河口段各态氮含量

项目	5 月		8 月		10 月	
	含量范围 mg/L	平均	含量范围 mg/L	平均	含量范围 mg/L	平均
TN	1.56—2.13	1.90	3.25—8.46	6.30	10.08—10.22	6.11
TON	1.48—2.03	1.83	3.18—8.26	6.19	8.47—10.22	5.88
TIN	0.02—0.10	0.07	0.07—0.20	0.11	0—1.61	0.23
NH_4^+-N	0.01—0.02		0.003—0.01		0	
NO_2^--N	0.003—0.010		0.01—0.01		0	
NO_3^--N	0.01—0.07		0.03—0.06		0	

表 3 河口近岸海区各态氮含量

项目	5 月		8 月		10 月	
	含量范围 mg/L	平均	含量范围 mg/L	平均	含量范围 mg/L	平均
TN	0.30—0.83	0.57	0.25—6.47	2.60	0.69—2.13	1.09
TON	0.12—0.58	0.35	0.18—5.10	2.23	0.51—1.76	0.87
TIN	0.03—0.35	0.22	0.07—1.62	0.37	0.13—0.64	0.22
NH_4^+-N	0.01—0.16		0.02—0.27		0.03—0.11	
NO_2^--N	0.00—0.03		0.00—0.24		0.00—0.05	
NO_3^--N	0.05—0.21		0.00—1.25		0.03—0.55	

物吸收等的综合作用,各态氮的浓度都有相应的消减,其消减程度与水体的自净能力有关,也与各态氮的性质有密切关系。三次现场调查实测结果,各态氮的平均含量见表1—3,并根据实测含量绘制了不同季节河口近岸海域各态氮在海水中的平面分布图。5月份枯水期在北塘口和大沽口附近各有一个TON的高含量区,然后向海域方向递减,构成环带状分布,在两个高含量区之间还常出现一较低含量带(图2)。8月份丰水期入海

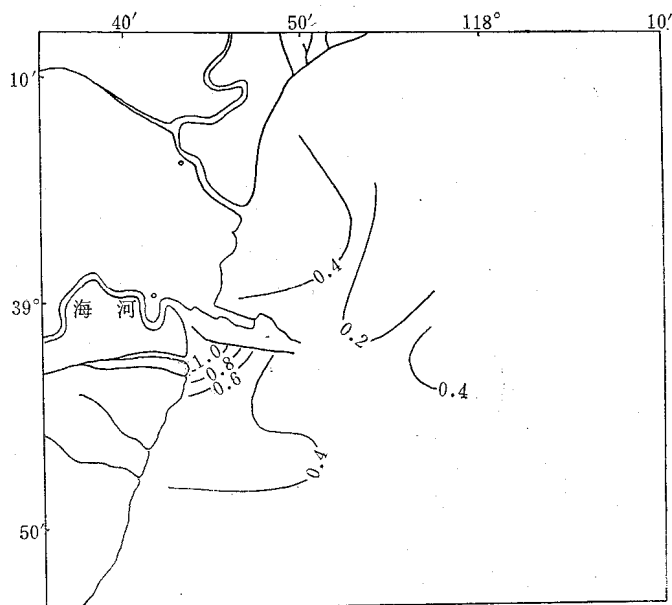


图2 海河口区 1984 年 5 月海水中 TON 分布图 (mg/L)

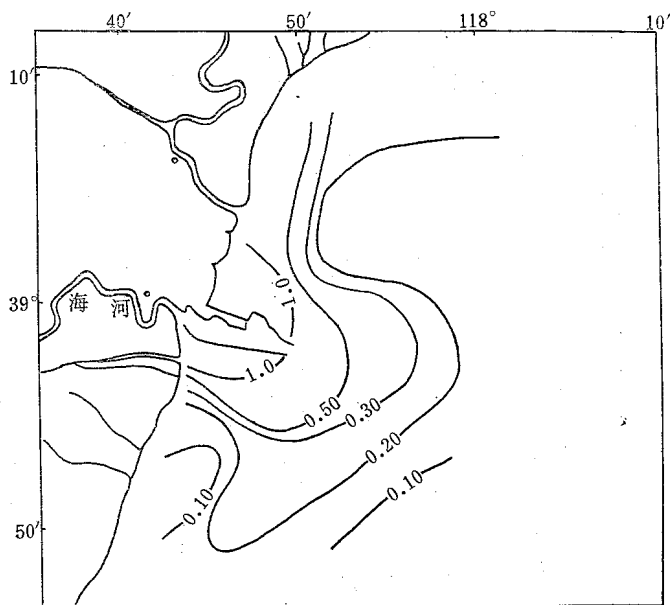


图3 海河口区 1984 年 8 月海水中 TIN 分布图 (mg/L)

径流量增大,致使各态氮的高含量区向外扩展,在两河口之间,天津港航道外附近海域形成向东(或向南)凸出的舌形或蘑菇形环带状分布(图 3, 4)。10 月份平水期各态氮在二河口之间没有明显的低含量区,也没有明显向外凸出的高含量区,形成沿岸延伸的环带状分布(图 5, 6)。5 月份 TIN (总无机氮)的分布比较特殊(图 7),在两河口处含量都较低,而向外隔一段距离后有所增加,再向外又降低;这种分布形式可能是由于入海的部分有机氮在河口海域向无机氮转化造成的。

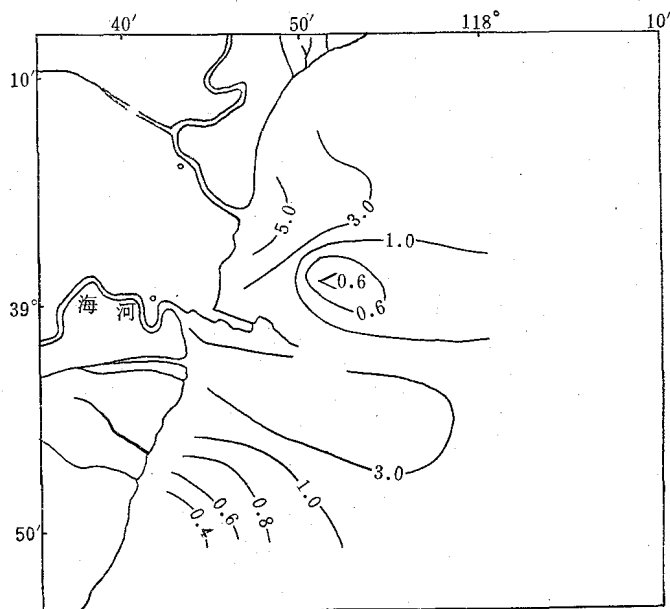


图 4 海河口区 1984 年 8 月海水中 TON 分布图 (mg/L)

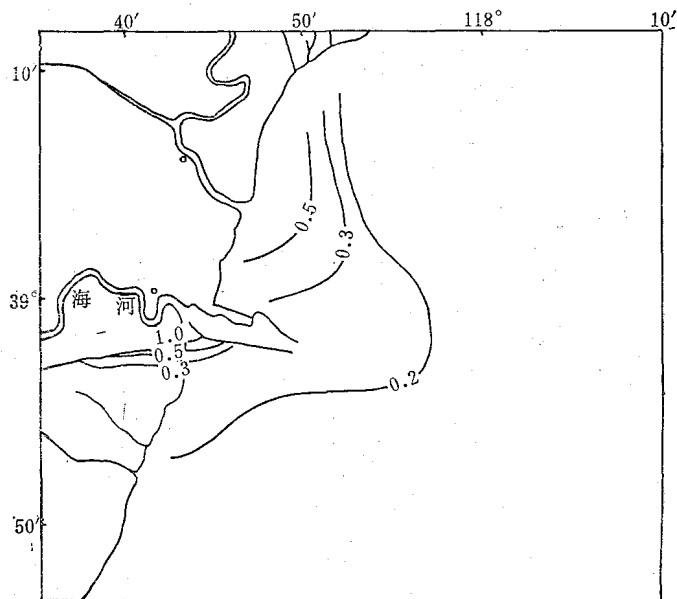


图 5 海河口区 1984 年 10 月海水中 TIN 分布图 (mg/L)

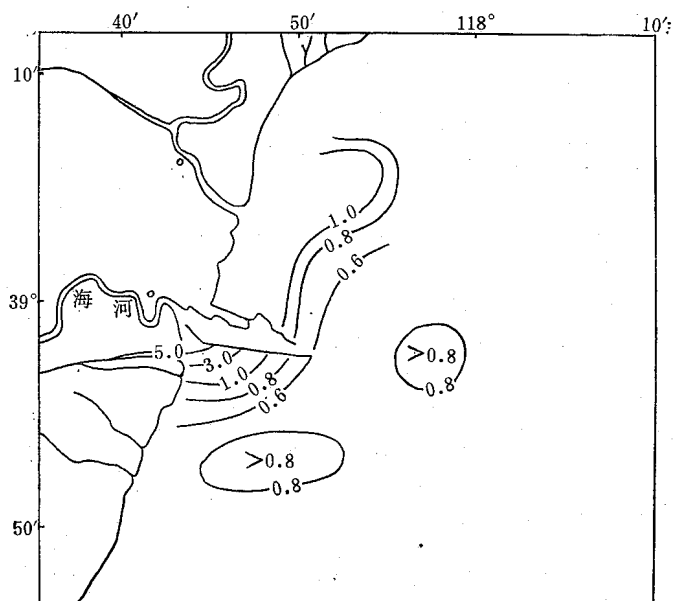


图6 海河口区1984年10月海水中TON分布图(mg/L)

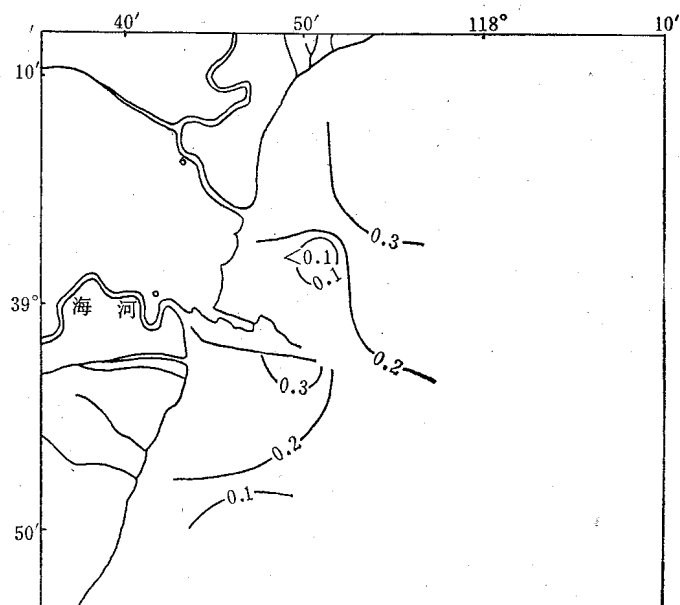


图7 海河口区1984年5月海水中TIN分布图(mg/L)

形成上述分布特征主要是因为入海河流的径流变化很大。海河入海口建有防潮大闸,只有在汛期提闸泄洪时才放水。在北塘口入海的永定新河为人工开挖河道,其出口处并未建闸,但汇入此河道的北京排污河、天津北排污河、潮白新河和蓟运河均建有防潮闸,平时蓄水并无入海径流。所以,主要已成为排污河道的永定新河的人海流量季节性变化很大,汛期开闸放水时其流量可占全年流量的70%以上。因此河口区海水的盐度也具有明显的季节性变化(图8,9,10)。5月份枯水期入海流量小,尤其近年来海河水系入海量

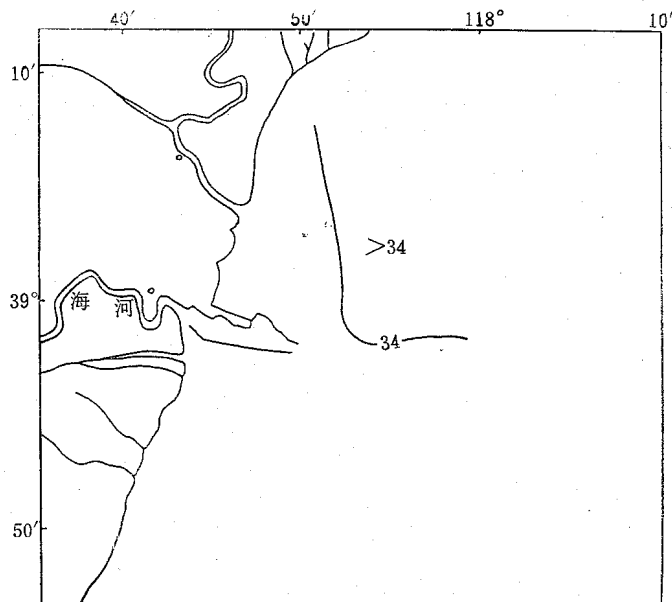


图8 海河口区 1984 年 5 月表层海水盐度分布图(‰)

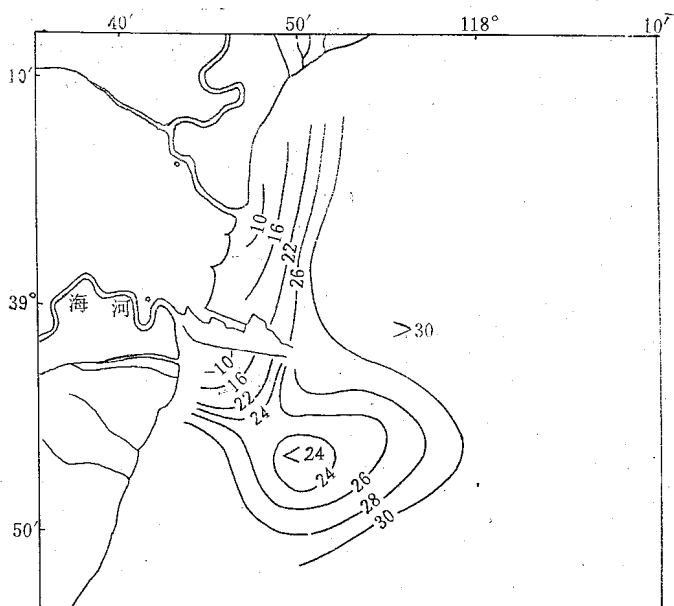


图9 海河口区 1984 年 8 月表层海水盐度分布图(‰)

显著减少,河口区盐度变化很小。8 月份为丰水期,调查期间正值暴雨,各河防潮闸放水,大量污水突涌而出,因而形成图 9 中凸出的舌形分布特征。10 月为平水期,径流量、盐度梯度变化介于 5 月,8 月之间。从表 6 可以看到各态氮与盐度都呈较好的负相关关系。

2. 不同形态氮的转化

北塘口断面和大沽口断面水体中 TON 和 TIN 的含量变化(见图 11, 12, 13, 14)显

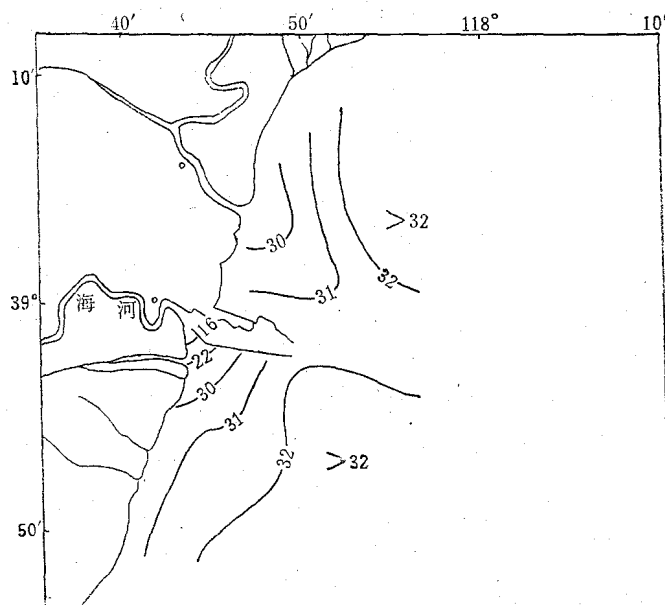


图 10 海河口区 1984 年 10 月表层海水盐度分布图(‰)

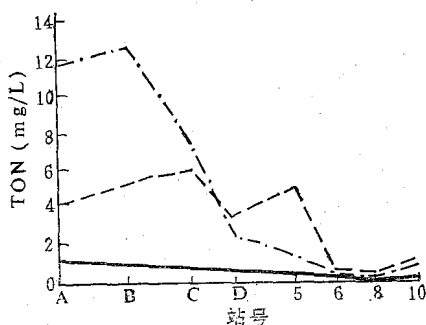
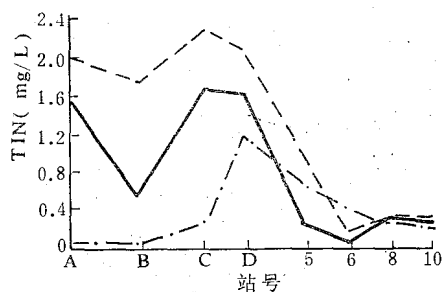
图 11 北塘口断面水中 TON 的含量变化
— 5 月; --- 8 月; - · - · - 10 月
(图 12—20 注同)

图 12 北塘口断面水中 TIN 的含量变化

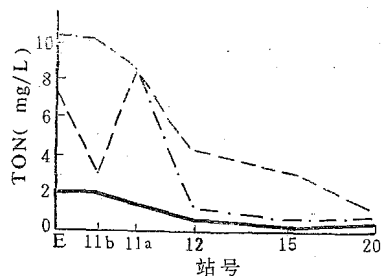


图 13 大沽口断面水中 TON 的含量变化

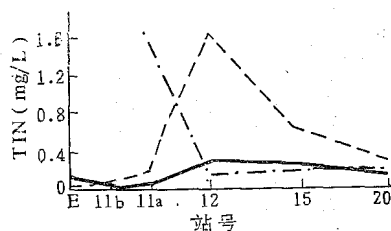


图 14 大沽口断面水中 TIN 的含量变化

示了它们明显的差别。在北塘口断面上,永定新河段 TIN 含量丰富,而在大沽口断面则 TON 占优势, TIN 很少,甚至出现零值。在北塘口断面,随着水流的移动 TON 含量逐渐减少(由于天津北排污河排污, B 站 TON 含量有所增高),而 TIN 含量逐渐增高;到

C, D 站时 TIN 含量出现高值, 而后由于潮汐作用和海水的稀释扩散, 其含量明显下降。说明在永定新河河口段上有机氮得到较充分的分解, 转化成无机态氮(在 B 站以后的变化特别明显)。在大沽口断面, 南排污河口 E, 11b, 11a 站的 TIN 含量很低, 表明 TON 在南排污河段中未充分分解氧化, 只是到 11a 站以后近岸海域的 12 站才出现 TIN 的高值。这是因为南排污河直通入海, 污水在河道中运移的时间短, 有机氮未及分解即已排入海。显然, 在 12 站出现的 TIN 高值是由南排污河排放的 TON 分解转化而来。

水体中的无机氮被浮游植物吸收同化为有机态氮, 而当浮游生物死亡分解后则又被矿化为无机态氮 (Brand, 1937—42)。对有机氮矿化过程的速率, 细菌起着重要的作用 (Cooper, 1937)。在永定新河河段和南排污河段中, 细菌相当丰富, 大肠菌群和陆源淡水异养细菌的数量分别高达 1.5×10^6 个/100 mL 和 1.1×10^9 个/100 mL, 它们与 TON 含量有很好的正相关关系, 相关系数分别为 0.694 和 0.735 ($n = 23$)。研究表明, 在北塘口断面上的 C, D 站和大沽口断面上的 12 站出现的无机态氮高值主要是有机氮经细菌分解矿化的结果。

3. 无机态氮之间的迁移转化

从北塘口断面无机三态氮的含量变化 (图 15, 16, 17) 可以看到, 在永定新河河口段

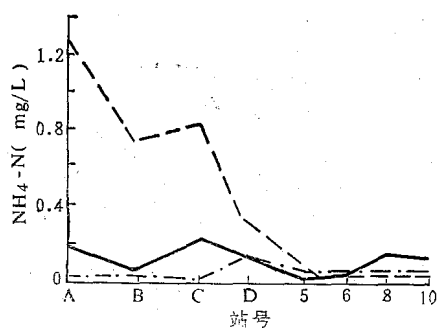


图 15 北塘口断面水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量变化

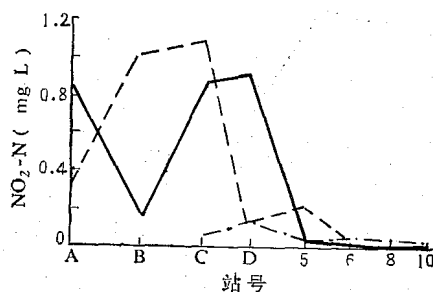


图 16 北塘口断面水中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的含量变化

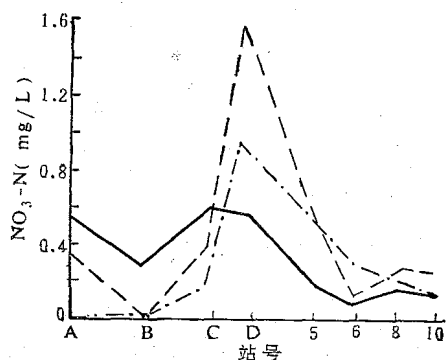


图 17 北塘口断面水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的含量变化

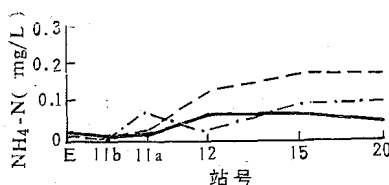
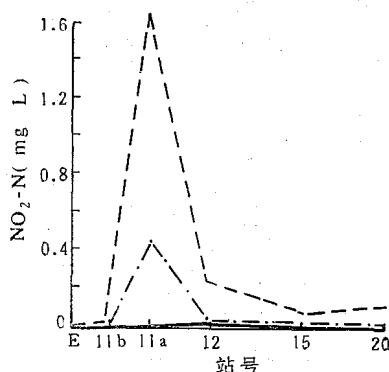
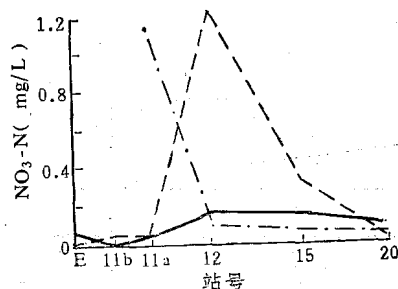


图 18 大沽口断面水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量变化

(特别是 8 月份), 氨氮的最高值在 A 站, 顺流而下呈递减趋势, 到 B 站有所增高, 至 C 站以后又开始递减。因为 B 站是天津北排污河与永定新河的交汇处, TON 占 80% 以上, 它们的分解使氨氮有所增加。而亚硝酸盐氮则自上游而下逐渐增加, 至 C 站达最高值, 之后逐

图 19 大沽口断面水中 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的含量变化图 20 大沽口断面水中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的含量变化

渐递减。硝酸盐氮和亚硝酸盐氮一样自上游而下逐渐增高,到D站才出现最高值。河口段无机三态氮的这种分布说明,随着河水向河口移动,有机态氮不断得到分解氧化而依次转化为氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮。这是永定新河段无机各态氮转化的总趋势。而在大沽口断面上出现的情况就有所不同(图 18, 19, 20),在南排污河河口段的E站和11b站氨氮含量低于河口外的站位,直到12站和11a站含量才逐渐增高;亚硝酸盐氮在11a站出现最高值;而硝酸盐氮到12站才出现最高值,向外又逐渐递减。这种分布进一步证实南排污河水中的有机态氮在河口段尚未得到分解氧化,直到河口近岸海域后,在细菌的分解、氧化下才逐次转化成无机三态氮, TIN 含量才明显增加。在河口外出现形态转化过程会使氧亏增大,尤其当污水径流增大和海域水动力状况较差的时候,可能会对生物的生长、繁殖产生严重影响。氮的这种形态的迁移、转化规律表明,今后进行有机污染的研究时,仅仅测定无机三态氮是不够的,应该同时测定 TN 和 TON。

4. 无机氮的百分组成和 N/P ($\text{NO}_3\text{-N}/\text{PO}_4\text{-P}$) 比值

本调查区河段和河口区 5, 8, 10 月份无机氮的百分组成见表 4。在河段内, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ 的百分比高于 $\text{NO}_3\text{-N}$, 在 8 月和 10 月, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的百分比明显增大。到河口近岸区域, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的百分比下降, 而 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的百分比明显增大。但到离河口较远的站位时, $\text{NO}_3\text{-N}$ 的百分比下降, 而 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的百分比上升。在河口近岸海域, 虽然营养盐, 特别是 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的含量丰富, 但由于有机污染较为严重, 浮游植物数量并不高, $\text{NO}_3\text{-N}$ 未能被充分吸收。到河口外远岸海域, 所受污染较轻, 浮游植物数量增加, $\text{NO}_3\text{-N}$ 被浮游植物的吸收所消耗, 其含量下降; 与此同时, 由于浮游动物因异化作用而

表 4 无机三态氮百分含量

% 项目 月份	河 段 内			河 口 近 岸			河 口 远 岸		
	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$
5 月	48	11	51	80.8	14.1	5.1	59.9	37.5	2.6
8 月	27.5	49.8	22.7	75.7	8.3	16	34	28.4	39.6
10 月	22	78	0	79.2	14.4	6.4	38.7	44.5	16.8

排出 NH_4^+-N , 使 NH_4^+-N 的百分比有所上升。在受污染的河口区, 营养盐含量对浮游植物是一个重要的控制因素, 但其关系相当复杂, 不同于一般未受污染的近海海湾和上升流海域。

表 5 $\text{NO}_3-\text{N}/\text{PO}_4-\text{P}$ 比值的变化

N/P 月份	站位	河口近岸	河口远岸
5 月		22.7	12.6
8 月		34	5.6
10 月		17.5	5.5

$\text{NO}_3-\text{N}/\text{PO}_4-\text{P}$ 比值在不同季节、不同地区各有不同 (表 5)。由于排污的影响, 在河口近岸区 $\text{NO}_3-\text{N}/\text{PO}_4-\text{P}$ 的比值较高, 8 月份可高达 34。而在河口外远岸海域, 8 月份的比值仅为 5.6, 显然也是因 NO_3-N 被浮游植物消耗所致; 此时, 不少氮是以有机态及 NH_4^+-N 的形式存在。

5. 各态氮与其他一些污染物之间的相关性

我们计算了调查区各态氮与其他水质参数之间的相关系数, 结果列于表 6。

表 6 海河口区水体中各参数之间的相关系数表

		COD	BOD_5	盐度	大肠菌群	陆源异养菌	海洋异养菌	TP	TOP	TIP
TN	5 月	0.96	0.70	-0.75				0.83	0.80	0.94
	8 月	0.54	0.40	-0.74	0.69	0.77	0.60	0.48	0.42	0.45
	10 月	0.62	0.56	-0.93				0.80	0.78	0.74
TON	5 月	0.50	0.90					0.017	-0.37	0.35
	8 月	0.51	0.31	-0.63	0.69	0.73	0.56	0.33	0.32	0.77
	10 月	0.63	0.57	-0.92				0.82	0.79	0.75
TIN	5 月	0.71	0.075	-0.95				0.97	0.97	0.81
	8 月	0.36	0.50	-0.77	0.57	0.34	0.32	0.74	0.58	0.82
	10 月	-0.096	-0.098	-0.036				-0.14	-0.095	-0.16

从表中可以看到, 各态氮与盐度存在明显的负相关关系, 只有在 10 月份 TIN 的相关性差, 这可能与 10 月份 TIN 偏低和海域中浮游植物的消耗及各态氮的转化等有关。各态氮与大肠菌群、陆源异养菌和海洋异养菌有较好的正相关关系。值得注意的是, 有机态氮转化为无机态氮, 细菌起着重要作用。所以, 在研究有机污染时除 COD, BOD_5 , NH_4^+-N , NO_2^--N , NO_3^--N , TP, TIP, TOP 等以往经常测定的项目外, 测定 TN, TON、大肠菌群、陆源异养菌也是极其必要的。

参 考 文 献

- 顾宏堪等, 1981。长江口附近氮的地球化学 I。山东海洋学院学报 11 (4) 37—44。
顾宏堪等, 1982。长江口附近氮的地球化学 III。海洋湖沼通报 2: 1—17。
顾宏堪等, 1982。胶州湾海水中氮的地球化学。海洋湖沼通报 3: 8—17; 4: 37—44。
Brand, T. & N. Rakestrew, 1937—1942. Decomposition and regeneration of nitrogenous organic matter in sea water. *Biol. Bull. Woods Hole* 72:165; 77:285; 81:63; 83:273。
Cooper L. H. H., 1937. The nitrogen cycle in the sea. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 22: 183—204。
Lucia Solorzano & H. Sharp Jonathan, 1980. Determination of total dissolved nitrogen in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* 25 (4) 751—754。

NITROGEN MIGRATION IN THE HAIHE RIVER MOUTH
AREA OF THE BOHAI BAY*

Gu Tangxiu, Xu Xianyi, Dai Mingying and Zhou Chennian

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

This paper presents the results of studies on the determination of the contents of different states of nitrogen in the Haihe River estuary area in the Bohai Bay.

Distributional patterns and the process of migration of different states of nitrogen are discussed. It is found that in the Yongdingxing River, organic N is fully resolved, oxidized, and converted into inorganic N ($\text{TON} \rightarrow \text{NH}_4\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$), while in the southern sewage discharge river, it is not so.

The higher contents of inorganic nitrogen are found only in the nearshore areas. Different states of nitrogen show the same positive correlation with CB and other factors. In the Yongdingxing River, bacteria play a main role in the conversion of organic nitrogen. Due to the influence of sewage discharge, the $\text{NO}_3\text{-N}/\text{PO}_4\text{-P}$ ratio in the nearshore estuary area is 34, in the offshore area, 5 and 6.