

文章编号: 2096-4730(2019)02-0134-08

闽江下游及河口溶解无机氮的季节分布及组成

侯昱廷¹, 高爱国¹, 林建杰², 张延颇¹, 朱旭旭¹, 龚松柏¹

(1. 厦门大学海洋与地球学院, 福建厦门 361102; 2. 福州市海洋与渔业技术中心, 福建福州 350026)

摘要:为研究闽江下游及河口区溶解无机氮(DIN)的季节分布及组成,采集并分析了四季的表层水样。平面分布上, $\text{NO}_3\text{-N}$ 不同季节有所不同; $\text{NH}_4\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 不同季节分布特征基本一致,仓山区、鼓楼区附近的站位受城市污水影响而含量偏高。季节变化上, $\text{NO}_3\text{-N}$ 南北段春季最高,河口段冬季最高; $\text{NH}_4\text{-N}$ 南北段秋季远高于其它三个季节,河口段季节变化不大; $\text{NO}_2\text{-N}$ 南北段及河口段季节变化不大。DIN组成上,南北段不同季节占比相似,DIN组成上未达到热力学平衡,河口段DIN组成季节变化不大,三态间基本达到热力学平衡。DIN²转化上,北段三氮之间相关性总体较弱,且与DO的相关性变化较大,三氮关系受复杂的来源、人类活动及生物化学过程影响,南段三氮之间的相关性较显著也较复杂,河口段三氮及DO之间的关系季节差异比较明显。此外,闽江下游及河口DIN年际增高及超标现象较严重。

关键词: DIN; 平面分布; 季节变化; 组成; 转化

中图分类号: P734

文献标识码: A

Seasonal Distribution and Composition of Dissolved Inorganic Nitrogen in the Min River Downstream and the Estuary

HOU Yu-ting¹, GAO Ai-guo¹, LIN Jian-jie², et al

(1. College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361102; 2. Marine and Fisheries Technology Center of Fuzhou, Fuzhou 350026, China)

Abstract: In order to study the seasonal distribution and composition of dissolved inorganic nitrogen in the Min River downstream and estuary, surface water samples were collected at 28 stations in four seasons. According to the results, the distribution of $\text{NO}_3\text{-N}$ was different in different seasons. The distribution of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_2\text{-N}$ in NT (north tributary) and ST (south tributary) were basically the same in different seasons and the concentrations varied in a small range in ET. In terms of DIN composition, the percentages of different N species was similar between NT and ST, but the average percentage of $\text{NH}_4\text{-N}$ in ST was far higher than NT due to the different terrestrial input; the composition of DIN in NT and ST didn't reach the thermodynamic equilibrium. In ET, the composition of DIN has reached the thermodynamic equilibrium. In terms of DIN transformation, the correlations between different N species were insignificant and the correlations between DIN and

收稿日期: 2018-04-14

基金项目: 国家自然科学基金(41376050)

作者简介: 侯昱廷(1992-), 男, 山西平遥人, 研究方向: 海洋地球化学. E-mail: houyuting@stu.xmu.edu.cn

通信作者: 高爱国(1959-), 男, 教授, 研究方向: 海洋地球化学. 海洋地质. E-mail: aggao@xmu.edu.cn

DO were varied a lot from season to season in NT, such phenomenon indicated the relationships between different N species were effected by complicated nitrogen sources, human activities and biochemical processes. In ST, the correlations were more significant but more complicated than NT, it indicated that the relationships between different N species were controlled by plant uptake, ammoniation and nitrification. In ET, the seasonal differences of the correlations were significant. Moreover, the excess and annual increase of DIN concentrations was quiet serious in the Min River downstream and the estuary.

Key words: dissolved inorganic nitrogen; distribution; seasonal variations; composition; transfer

氮化合物是浮游植物生长繁殖所必需的三种营养盐之一,而 DIN 是能被浮游植物直接利用的氮化合物。水体中, DIN 的循环从浮游植物通过光合作用将其吸收并转化为有机氮开始,接着有机氮通过食物链被浮游动物吸收,最后再通过动物排泄物及残骸的分解释放 DIN^[1]。NO₃-N、NH₄-N、NO₂-N 是水体中 DIN 的三种主要形态,这三种形态氮营养盐在不同环境条件下通过生物化学反应进行的互相转化^[2],是构成水体中氮循环的重要环节。水体 DIN 的组成和循环一直都是国内外学术界的研究热点, DIN 循环中涉及到的主要过程包括厌氧氨氧化作用、固氮作用、硝化作用、反硝化作用、还原作用、矿化作用及同化作用等。

河流下游及河口水域是流域与海洋之间的连接枢纽,是典型的陆海相互作用的区域,其生物、化学、物理特征往往处于连续的复杂变化中。河流下游及河口水域 DIN 的平面分布、季节变化及组成转化也因此受到多方面因素的影响,包括径流降雨量和沿岸环境等物理因素、浮游生物的吸收分解等生物因素及水体中的氧化还原反应等化学因素。正因如此,全面调查分析河流河口区域的 DIN 分布变化情况,是了解其生物地球化学循环的重要一环。

闽江位于我国东南部,发源于武夷山脉,注入台湾海峡,全长 577 km,流域面积为 60 092 km²,是福建省最大的河流。闽江平均径流量为 548.7×10⁹ m³,属于丰水少沙类水系^[3]。作为福建省最重要的经济发展区域,过去关于闽江下游及河口区营养盐已有不少的研究,许清辉等^[4]曾调查研究了闽江口丰水期及枯水期 NO₃-N 和 NH₄-N 的河口行为及入海通量,郑小宏^[5]曾分析讨论了闽江口不同季节氮营养盐的含量变化及富营养化特征,叶翔等^[3]曾分析讨论了闽江口潮周期内氮营养盐的变化情况,刘四光等^[6]则曾对闽江下游及河口秋季氮营养盐的保守或非保守性分布有过研究,但从来未有研究对闽江下游及河口区的 DIN 进行不同季节不同类型的系统全面分析。因此,本文将从平面分布、季节变化、组成及转化几方面对闽江下游及河口区四个季节的 DIN 浓度进行全面分析讨论,这对了解该区域 DIN 的来源、分布、生物地球化学循环及生态环境管理有重大意义。

1 采样与分析

1.1 站位布设

于 2014 年 8 月、11 月及 2015 年 1 月、5 月(分别代表夏、秋、冬、春四个季节),在闽江下游及河口区(118.73°–119.73° E, 25.87°–26.37° N) 布设 28 个站位(图 1),采集了表层水样。

1.2 分析方法

样品保存和分析方法按《GB 17378.4-2007 海洋监测规范 第 4 部分:海水分析》^[7]、《GB 7480-1987 水质 硝酸氮的测定 酚二磺酸分光光度法》^[8]、《GB 7493-1987 水质 亚硝酸氮的测定 分光光度法》^[9]、《GB 7479-1987 水质 铵的测定 纳氏试剂比色法》^[10] 等中的相关规定进行,各种形态营养盐的含量均以分子计^[6],单位均为 mg·L⁻¹。

样品在采集后冷藏保存,并立即送往实验室,用孔径 0.45 μm 的醋酸纤维膜进行过滤处理。过滤所用

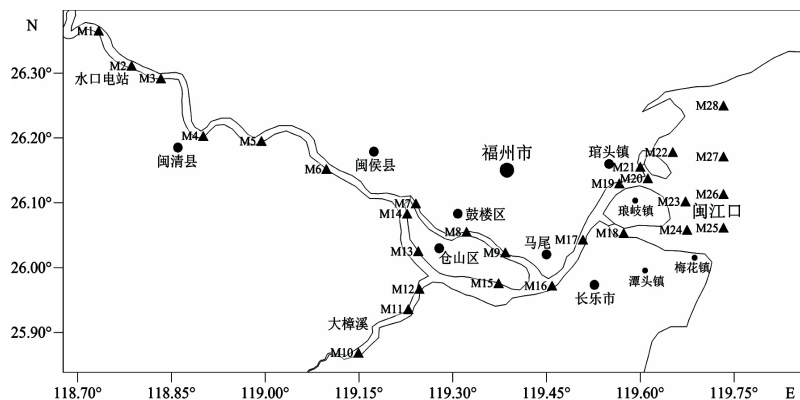


图 1 闽江下游及河口采样站位分布图

Fig.1 Sampling Stations at Min River downstream and the estuary

的醋酸纤维膜均事先用体积比为 1:24 的稀盐酸浸泡 12 h,用 RO 水洗净后,置于电热恒温干燥箱在 50 °C 下恒温脱水 6~8 h,最后置于硅胶干燥器内干燥至恒重。根据盐度确定样品为淡水样或海水样后,淡水样的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 分别用酚二磺酸分光光度法、分光光度法、纳氏试剂比色法测定,海水样的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 分别用铈-镉还原法、萘乙二胺分光光度法、次溴酸盐氧化法测定。DIN 含量为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量之和。另外,实验通过方法空白测定、平行样测定、标准样品监控等方法来达到质量控制。

2 结果与讨论

不同水域环境下, DIN 的平面分布、季节变化、组成、转化均有所不同,本文将闽江下游及河口区分为分为北段(M1-M9 站)、南段(M10-M15 站)及河口段(M16-M28)三部分。

2.1 平面分布特征

$\text{NO}_3\text{-N}$ 不同季节的平面分布情况有所不同(图 2)。夏季与春季 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的平面分布情况类似,均为北段整体高于南段,河口段表现为咸淡水混合过程控制下的淡水端至海水端递减,秋季与冬季则为北段与南段整体含量水平相当,但存在个别高含量站位,河口段均为淡水端向海水端递减,冬季变化范围大于秋季。春夏两季北段 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量水平整体高于南段,这与刘四光等^[6]于 2009 年的研究结果相似,根据采样时周边环境记录,这是由于流域北段临近闽清县、闽侯县,相比南线而言受人类活动影响更大,而春夏两季农业用地及养殖的化肥施用情况^[11-12]更为严重。秋季 M4、M14 两站及冬季 M1、M2 两站含量相对临近站位偏高,这可能与其周边污染源有关(M4 站近溪口大桥及码头, M1 站位于水口镇湾口村码头, M2 站近雄江镇渔港, M14 则近福州市区),具体原因有待进一步调查。

$\text{NH}_4\text{-N}$ 不同季节的平面分布特征基本一致。北段与南段含量水平相当,鼓楼区与仓山区附近站位含量相对较高,河口段含量变化范围较小,其中夏季淡水端有一定程度的去除现象。鼓楼区与仓山区属于福州市区,附近站位 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量较高是受城市生活污水影响^[13-14]的结果。

$\text{NO}_2\text{-N}$ 不同季节的平面分布情况比较相似。除仓山区与鼓楼区附近站位含量相对较高外,不同季节北段及南段含量相当;河口段夏季呈现淡水端向海水端降低的趋势,秋季呈现淡水端向海水端增高的趋势,冬季及春季淡水端向海水段变化不明显,但总体而言不同季节河口段 $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量的平面分布变化范围都不大。由于 $\text{NO}_2\text{-N}$ 是 $\text{NH}_4\text{-N}$ 硝化过程的中间产物,其含量水平会受 $\text{NH}_4\text{-N}$ 影响,故 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量水平相对偏高的仓山区及鼓楼区附近站位 $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量也相对较高。

由于大部分站位 $\text{NO}_3\text{-N}$ 均为 DIN 的主要存在形式, DIN 不同季节的平面分布特征与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 基本一致。夏季及春季北段整体高于南段,河口段呈现由淡水端至海水端递减的保守行为,秋季及冬季除去个别高含量站位外,北段与南段整体含量水平相当,河口段淡水端向海水端递减。受 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 分布的影响,临近鼓楼区及仓山区的站位 DIN 也相对偏高。

2.2 季节变化特征

闽江下游北段 $\text{NO}_3\text{-N}$ 平均含量春季最高,秋季次高,夏季略低,冬季远低于其它三个季节(表 1),南段与北段一致,河口段冬季最高,春季次高,秋季较低,夏季最低。北段及南段 $\text{NO}_3\text{-N}$ 春季含量最高一方面是由于春季农业用地和养殖的污染输入,另一方面可能是由于浮游植物生长优先吸收水体中的 $\text{NH}_4\text{-N}$,当水体中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 消耗殆尽才会吸收 $\text{NO}_3\text{-N}$,因此造成了 $\text{NO}_3\text{-N}$ 累积,夏季较低则是夏季大量浮游植物生长吸收造成,秋季受死亡生物体有机氮化合物分解影响, $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量较高,冬季最低可能是由于枯水期流量及降雨量较低,陆源及降雨输入量较少^[15](根据水口电站提供的采样当日水口水库出库流量,冬季流量远低于春夏季)。河口段与南北段最大的不同为冬季含量最高,这可能是由于冬季河口跃层屏蔽效应逐渐消失,沉积物表层再生氮通过水体垂直对流进入了上覆水^[16-17]。

$\text{NH}_4\text{-N}$ 北段平均含量秋季远高于其它三个季节,夏季略高于冬季,春季略低于冬季,南段同样为秋季远高于其它三个季节,冬季高于夏季,夏季略高于春季,河口段平均含量季节变化不大。南北段秋季 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量远高于其它三个季节可能是由于秋季大量浮游动物及植物死亡,而 $\text{NH}_4\text{-N}$ 是浮游动物的直接排泄

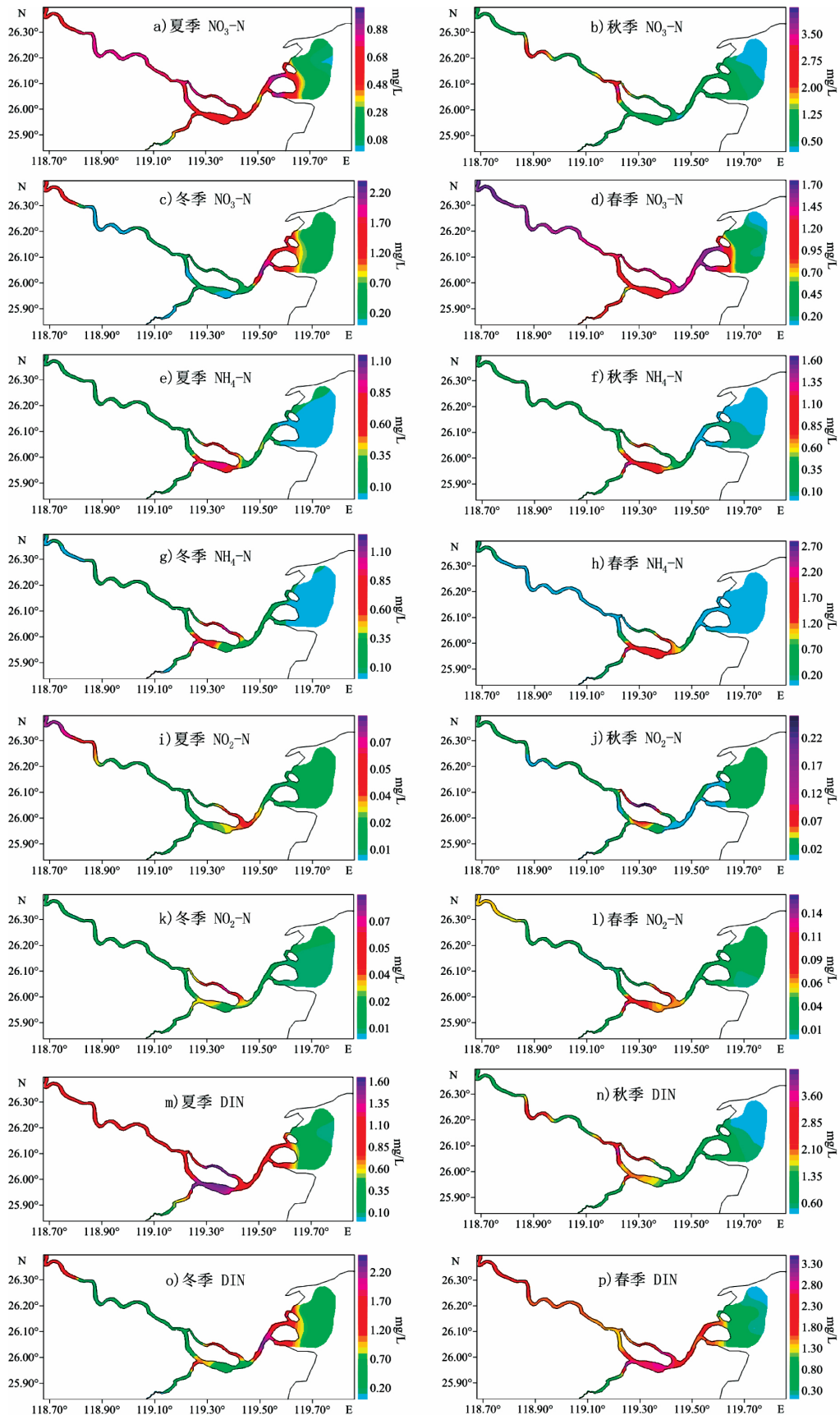


图 2 闽江下游及河口 DIN 平面分布图

Fig.2 Distribution of DIN at Min River downstream and the estuary

物及有机体氨化作用分解的最初无机产物^[8],春季最低一方面可能是由于春季大量浮游植物生长,而浮游植物会优先吸收水体中的 $\text{NH}_4\text{-N}$,另一方面则可能是因为水温回升,水体中微生物对 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的转化加强^[19-21]。

$\text{NO}_2\text{-N}$ 北段平均含量春季及夏季略高于冬季及秋季,季节变化不大,南段春季略高于其它三个季节;河口段冬季低于其它三个季节。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 作为有机氮硝化过程的中间产物,在热力学上是不稳定的,只要有氧存在,即便含量很低,也会被氧化为 $\text{NO}_3\text{-N}$ ^[18, 22-23],因此 $\text{NO}_2\text{-N}$ 在水体中的含量往往很低,无论北段、南段或河口段,其季节性变化均不大。

DIN 的季节变化无论北段、南段或河口段,均受 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的季节变化控制。北段及南段平均含量为春季最高,秋季次高,夏季略低,冬季最低;河口段冬季最高,春季次高,秋季较低,夏季最低。

表 1 闽江下游及河口 DIN 含量均值($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Tab.1 Average concentrations of DIN at Min River downstream and the estuary ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

区域时间		夏季	秋季	冬季	春季
北段	$\text{NO}_3\text{-N}$	0.784	1.103	0.203	1.481
	$\text{NH}_4\text{-N}$	0.126	0.257	0.108	0.091
	$\text{NO}_2\text{-N}$	0.034	0.024	0.027	0.038
	DIN	1.056	1.681	0.824	1.761
南段	$\text{NO}_3\text{-N}$	0.577	0.735	0.124	1.001
	$\text{NH}_4\text{-N}$	0.127	0.471	0.179	0.123
	$\text{NO}_2\text{-N}$	0.013	0.017	0.021	0.027
	DIN	1.010	1.953	0.494	1.825
河口段	$\text{NO}_3\text{-N}$	0.426	0.641	0.968	0.849
	$\text{NH}_4\text{-N}$	0.034	0.043	0.041	0.048
	$\text{NO}_2\text{-N}$	0.016	0.017	0.008	0.016
	DIN	0.510	0.729	1.034	0.979

注:为客观表达不同季节的营养盐平均含量水平,剔除受污染而过高的部分数据。

2.3 DIN 的组成特征

闽江下游北段夏季三氮占 DIN 比例最大的为 $\text{NO}_3\text{-N}$,其次为 $\text{NH}_4\text{-N}$,最小的是 $\text{NO}_2\text{-N}$ (图 3);秋季三氮占比与夏季相差不大;冬季 $\text{NH}_4\text{-N}$ 占比大幅提高,比值与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 相当, $\text{NO}_2\text{-N}$ 占比也达到四季最高;春季 $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 占比达四季最低, $\text{NO}_3\text{-N}$ 达四季最高。南段夏季 $\text{NO}_3\text{-N}$ 占比最高,其次为 $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ 最低,秋季与夏季相似,但 $\text{NH}_4\text{-N}$ 占比更高,冬季 $\text{NH}_4\text{-N}$ 占比超过 50%, $\text{NO}_3\text{-N}$ 次之, $\text{NO}_2\text{-N}$ 占比远高于其它三个季节,春季 $\text{NH}_4\text{-N}$ 占比达四季最低, $\text{NO}_3\text{-N}$ 占比达四季最高。

闽江下游南段 DIN 组成不同季节占比均与北段相似,但 $\text{NH}_4\text{-N}$ 占比远高于北段,这与南北两段周边环境不同而引起的不同陆源输入有关,根据采样时对各站位周边环境的记录,北段周边有更多的含 $\text{NO}_3\text{-N}$ 较高的农业养殖输入,而南段站位周边则有居民区、公园、大学、污水站等含 $\text{NH}_4\text{-N}$ 较高的城市类污水源。根据热力学趋势,达到热力学平衡时, DIN 基本上以

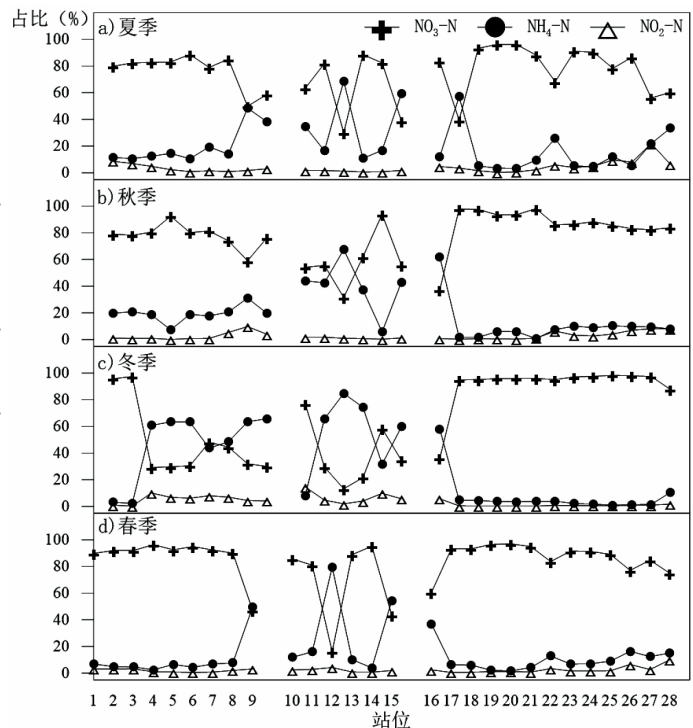


图 3 闽江下游及河口不同形态氮占比(%)

Fig.3 The Percentages of different N species at Min River downstream and the estuary

$\text{NO}_3\text{-N}$ 形态存在,且 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的平衡浓度甚微^[24]。闽江下游南北段四季的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 占比均不低,南段更是四季占比均超过或接近 30%,南北段 DIN 的组成上未达到热力学平衡。

河口段的 DIN 组成季节变化不大,平均占比上均为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 最高, $\text{NH}_4\text{-N}$ 其次, $\text{NO}_2\text{-N}$ 最低。河口段所有调查站位中,只有 M16 及 M17 两站受周边污染源影响而出现了 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量极高而 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量极低的现象(两站位近长乐市市区且附近有学校及码头等,受 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量较高的城市污水影响较大)。除此之外,河口段站位都以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为 DIN 的主要存在形态,而且占比都比较高,闽江河口水域 DIN 的三种形态之间基本达到了热力学平衡。

2.4 DIN 的转化特征

水体中的三种 DIN 之间存在转化关系,在微生物类群作用下, $\text{NH}_4\text{-N}$ 会被氧化为 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及 $\text{NO}_3\text{-N}$,且溶解氧(DO)往往与浮游植物量成正比,而浮游植物量也会极大程度影响三种形态 DIN 的含量。故而水体中三种形态 DIN 和溶解氧(DO)的含量之间应存在一定的相关性和规律性^[1],但往往会因受到更多因素的影响而趋于复杂化。

对闽江下游及河口区三种 DIN 及 DO 进行相关性分析,结果如表 2。闽江下游北段 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 之间的相关性大多不显著, $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 之间在除夏季之外的三个季节均呈良好的正相关;三氮与 DO 的相关性不同季节差别较大,有时出现正相关,有时出现负相关。南段 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 之间均为冬季呈显著正相关,春季呈负相关,夏季及秋季相关性不显著; $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 之间四季均呈显著正相关;三氮与 DO 之间多呈负相关性。河口段 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 之间的相关性大多不显著; $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 之间冬季和春季呈显著正相关;秋季 DO 与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 负相关而与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 正相关,春季 DO 与三氮均显著负相关。

根据相关性,北段夏季 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 有与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 之间的硝化转化关系但并不显著,秋季、冬季及春季 $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 之间高度相关但与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 无相关性,这一定程度上指示了该区域 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的主要来源不是硝化作用,沿岸输入可能是其主要来源, $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 则有一定同源性,可能主要来自于生物体有机质的分解,闽江北段三氮与 DO 的相关性变化较大,三氮之间的关系不仅仅受到氧化还原过程影响,还受更为复杂的来源、生物过程及人类活动的影响。

南段夏季三氮与 DO 均呈负相关但 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 之间相关性却较弱,说明 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 之间硝化转化关系不显著,这可能是由于硝化作用分步进行,周期较长,在夏季浮游植物繁殖的高峰时期, $\text{NH}_4\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 在彻底转化为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 前已经被消耗了^[24-25];秋季 $\text{NH}_4\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 之间的转化关系不显著;冬季三氮之间呈高度正相关且均与 DO 负相关,可能是南段冬季动植物死亡,DO 降低而大规模氨化及硝化释放三氮的体现,春季则为比较明显的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 被氧化为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的现象。

河口段三氮之间及与 DO 之间的相关性季节差异比较明显。夏季及冬季除 $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 之间的同源关系外,相关关系不显著,春季浮游植物大量繁殖,水体 DO 增长的同时对三种氮均有大量吸收,导致了三氮与 DO 之间的显著负相关,秋季相关性较难解释,三氮之间的转化关系需进一步研究。

2.5 历史资料对比研究

关于闽江下游 DIN 的文献报道较少(表 3),与 2009 年秋季的调查数据对比,北段及南段 DIN 含量的变化不大。与国内其它流域下游的调查资料相比,闽江下游 DIN 含量略低于长江下游而远低于黄河下游及九龙江流域。从 1986-2015 年,闽江河口段四季的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度均呈现增长趋势, $\text{NH}_4\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 变化趋势不明显,DIN 的 2014-2015 年四季平均值相较 2007-2008 年增长了 78%。与国内其它流域河口区相比,闽江河口的 DIN 含量低于长江口且远低于黄河口和九龙江口。根据《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)及《海水水质标准》(GB 3097-1997),闽江南北两段四个季节均有站位出现 DIN 超过地表水四类标准的现象,其中春季最为严重,河口段四个季节超海水四类标准的现象均比较严重。总体而言,闽江下游及河口 DIN 对比历史资料有较大幅度的增长,其含量虽不及国内其它流域,但超标现象仍比较严重,需引起注意并进一步研究。

表 2 闽江下游及河口不同形态氮及溶解氧相关性

Tab.2 The correlation coefficients between different N species and dissolved oxygen at Min River downstream and the estuary

时间	区域	北段			南段			河口段		
		NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N
夏季	NH ₄ ⁺ -N	-0.012			-0.181			-0.021	1.000	
	NO ₂ ⁻ -N	-0.724*	-0.108		-0.163	0.897*		-0.054	0.464	
	DO	0.022	-0.492	-0.338	-0.605	-0.646	-0.621	-0.319	-0.202	0.061
秋季	NH ₄ ⁺ -N	0.082			-0.357			-0.359	1.000	
	NO ₂ ⁻ -N	0.005	0.959**		-0.373	0.801*		-0.748**	-0.298	
	DO	0.115	0.048	0.277	-0.212	0.233	0.487	-0.576*	0.862**	-0.072
冬季	NH ₄ ⁺ -N	-0.105			0.828*			0.076		
	NO ₂ ⁻ -N	-0.129	0.972**		0.999**	0.824*		-0.135	0.963**	
	DO	-0.542	0.560	0.663	-0.677	-0.641	-0.686	0.223	0.378	0.342
春季	NH ₄ ⁺ -N	-0.493			-0.565			0.364		
	NO ₂ ⁻ -N	0.096	0.732*		-0.755*	0.961**		0.400	0.945**	
	DO	0.568	-0.880**	-0.589		-0.481	-0.234	-0.711**	-0.836**	-0.850**

注 * 表示在 0.05 水平上显著相关 ** 表示在 0.01 水平上显著相关 溶解氧数据引用自实验组未发表数据。

表 3 闽江与国内其它流域下游及河口历年 DIN 平均含量(mg·L⁻¹)Tab.3 Average concentrations of DIN at Min River and other domestic basins over the years (mg·L⁻¹)

区域	年份	夏季	秋季	冬季	春季	文献来源
闽江下游北段	2009		2.118			刘四光等 ^[6]
	2014-2015	1.056	1.681	0.824	1.761	本研究
闽江下游南段	2009		1.543			刘四光等 ^[6]
	2014-2015	1.010	1.953	0.494	1.825	本研究
黄河下游	2001-2002	3.292	3.536	3.975	5.341	张晓晓等 ^[19]
长江下游	1997-1998	1.019			2.018	段水旺等 ^[26]
九龙江北溪	2012-2013	2.39	4.41	12.79		侯丽媛等 ^[27]
九龙江西溪		7.63	6.88	12.71		
闽江河口段	1986	0.342	0.532			许清辉等 ^[4]
	1990	0.321	0.422			邹栋梁等 ^[28]
	2007-2008	0.423	0.441	0.549	0.412	郑小宏 ^[5]
	2014-2015	0.510	0.729	1.034	0.979	本研究
黄河口	2010-2011	3.437	3.363	3.577	3.696	廖巍等 ^[29]
长江口	2006-2007	1.40	0.99~1.19	1.40	1.26~1.96	王奎等 ^[30]
九龙江口	2012-2013	2.88	2.76	7.83		侯丽媛等 ^[27]

注:部分研究数据通过 Grapher 软件 Digitize 功能读取。

3 结论

(1)平面分布上,NO₃⁻-N 春夏季北段整体高于南段,秋冬季南北段整体含量水平相当,河口段四季均由淡水端向海水端递减。NH₄⁺-N 及 NO₂⁻-N 不同季节分布特征基本一致,均为北段与南段含量水平相当,鼓楼区与仓山区附近站位受城市污水影响含量相对较高,河口段含量变化范围较小。

(2)季节变化上,NO₃⁻-N 南北段均为春季最高,冬季远低于其它三个季节,河口段冬季最高,这可能是屏蔽效应消失的结果。NH₄⁺-N 作为浮游生物氨化作用的第一产物,南北段均表现为秋季远高于其它三个

季节,河口段季节变化不大。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 作为热力学不稳定的中间产物,南北段及河口段季节性变化均不大。

(3)DIN 组成上,南北段不同季节占比均相似,但南段 $\text{NH}_4\text{-N}$ 占比远高于北段,这与南北两段陆源输入不同有关,南北段四季的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 占比均不低,DIN 组成上未达到热力学平衡。河口段 DIN 组成季节变化不大,平均占比均为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 最高, $\text{NH}_4\text{-N}$ 其次, $\text{NO}_2\text{-N}$ 最低,三态之间基本达到热力学平衡。

(4)DIN 转化上,北段三氮之间相关性总体较弱,且与 DO 的相关性变化较大,三氮之间的关系不仅受到氧化还原过程的影响,还受更为复杂的来源、生物过程及人类活动等的影响。南段三氮之间的相关性较为显著但也比较复杂。河口段三氮及 DO 之间的关系季节差异比较明显。

(5)总体而言,闽江下游及河口水域 DIN 的季节分布及组成较大程度地受到人类活动影响,且 DIN 年际增长及超标现象比较严重,需引起重视并进一步探讨。

参考文献:

- [1] 陈金斯,李飞永. 大亚湾无机氮的分布特征[J]. 热带海洋, 1996, 15(3): 92-98.
- [2] 韦蔓新,何本茂,赖廷和. 北海半岛近岸水域无机氮的变化特征[J]. 海洋科学, 2003, 27(9): 69-73.
- [3] 叶翔,陈坚,暨卫东,等. 闽江口营养盐生物地球化学过程研究[J]. 环境科学, 2011, 32(2): 375-383.
- [4] 许清辉,郭廷宗,林峰,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(自然科学版), 1991, 30(6): 632-634.
- [5] 郑小宏. 闽江口海域氮磷营养盐含量的变化及富营养化特征[J]. 台湾海峡, 2010, 29(1): 42-46.
- [6] 刘四光,高爱国,陈岚,等. 闽江河口咸淡水混合过程中营养盐含量的变化特征[J]. 台湾海峡, 2012, 31(3): 345-352.
- [7] 国家海洋环境监测中心. GB 17378.4-2007 海洋监测规范 第 4 部分: 海水分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] 杭州市环境监测站. GB 7480-1987 水质 硝酸氮的测定 酚二磺酸分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [9] 湖北环境测试中心. GB 7493-1987 水质 亚硝酸氮的测定 分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [10] 沈阳市环境监测中心站. GB 7479-1987 水质 铵的测定 纳氏试剂比色法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987.
- [11] CAO Wenzhi, HONG Huasheng, YUE Shiping. Modelling agricultural nitrogen contributions to the Jiulong River estuary and coastal water[J]. Global and Planetary Change, 2005, 47(2-4): 111-121.
- [12] LIU Sumei, HONG G H, ZHANG J, et al. Nutrient budgets for large Chinese estuaries[J]. Biogeosciences, 2009, 6: 2 245-2 263.
- [13] DAI Minhai, WANG Lifang, GUO Xianghui, et al. Nitrification and inorganic nitrogen distribution in a large perturbed river/estuarine system: the Pearl River Estuary, China[J]. Biogeosciences, 2008, 5: 1 545-1 585.
- [14] 温伟英. 华南地区亚热带水体无机氮组合差异研究[J]. 热带海洋, 1991, 10(4): 44-48.
- [15] 张正龙,束炯,张勇. 长江口邻近洋山港工程海域无机氮和磷的时空变化特征[J]. 海洋科学, 2011, 35(5): 47-52.
- [16] 赵亮,魏皓,冯士苻. 渤海氮磷营养盐的循环和收支[J]. 环境科学, 2002, 23(1): 78-81.
- [17] 田恬,魏皓,苏健,等. 黄海氮磷营养盐的循环和收支研究[J]. 海洋科学进展, 2003, 21(1): 1-10.
- [18] 陈劲毅,陈国祥,杨绪林,等. 南海中部水体中三种无机氮的分布特征[J]. 热带海洋, 1988(2): 71-77.
- [19] 张晓晓,姚庆祯,陈洪涛,等. 黄河下游营养盐浓度季节变化及其入海通量研究[J]. 中国海洋大学学报, 2010, 40(7): 82-88.
- [20] 何大为,丁延华,赵振华. 河水中无机氮化合物转化规律的研究[J]. 环境科学, 1979(3): 28-32.
- [21] 叶常明,谢永明,穆环珍,等. 沱江氮污染转化规律及污染容量[J]. 环境科学学报, 1986, 6(1): 37-42.
- [22] 庄万金,曾昭文. 厦门西海域营养盐的地球化学 无机氮[J]. 海洋通报, 1991, 10(5): 14-20.
- [23] 周凯,李绪录,夏华永. 大鹏湾海水中各形态无机氮的分布变化[J]. 热带海洋学报, 2011, 30(3): 105-111.
- [24] 陈水土,郑瑞芝,张钊,等. 九龙江口、厦门西海域无机氮的分布与转化关[J]. 海洋湖沼通报, 1993(4): 28-35.
- [25] 郭水伙. 南海水体三项无机氮含量的垂直变化特征及与其他环境要素的相关性[J]. 台湾海峡, 2009, 28(1): 71-76.
- [26] 段水旺,章申,陈喜保,等. 长江下游氮、磷含量变化及其输送量的估计[J]. 环境科学, 2000, 21(1): 53-56.
- [27] 侯丽媛,胡安谊,于昌平. 九龙江河口表层水体营养盐含量的时空变化及潜在富营养化评价[J]. 应用海洋学学报, 2014, 33(3): 369-378.
- [28] 邹栋梁,高淑英. 闽江口溶解态镉、铜、铅的行为及其与营养盐的关系[J]. 热带海洋, 1996, 15(1): 74-79.
- [29] 廖巍,张龙军,陈洪涛,等. 2001-2011 年黄河口营养盐变化及入海通量估算[J]. 中国海洋大学学报, 2013, 43(1): 81-86.
- [30] 王奎,陈建芳,金海燕,等. 长江口及邻近海域营养盐四季分布特征[J]. 海洋学研究, 2011, 29(3): 18-35.