

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.02.014

胶州湾周边河流溶解态营养盐的时空变化及入海通量^{*}

刘 洁 郭占荣^{**} 袁晓婕 章 斌 马志勇

(厦门大学, 海洋与地球学院, 厦门, 361102)

摘 要 本文选取胶州湾周边 5 条主要入海河流作为研究对象, 于 2011 年秋季和 2012 年春季, 测定了河流中无机营养盐的浓度水平, 调查了各河流营养盐的主要来源, 分析了营养盐的时空变化及成因, 并计算了营养盐的入海通量. 结果表明, 各流域 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-} - \text{Si}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度主要表现为秋季较高, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 浓度春季较高. 白沙河、洋河流域营养盐主要来源为面源污染; 墨水河、李村河流域营养盐主要来源于工业废水和生活污水; 大沽河流域营养盐主要来源于农田径流和生活污水. 除 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 入海通量为墨水河最高外, 其余各项营养盐入海通量均为大沽河最高. DIN 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-} - \text{Si}$ 入海通量分别为 $373.74 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $7.08 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $73.16 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$, N:P:Si 数量比约为 53:1:10.

关键词 河流, 营养盐, 时空变化, 入海通量, 胶州湾.

Temporal and spatial variation of nutrients in the rivers around Jiaozhou Bay and its fluxes into the sea

LIU Jie GUO Zhanrong^{**} YUAN Xiaojie ZHANG Bin MA Zhiyong

(College of Earth and Sciences, Xiamen University, Xiamen, 361102, China)

Abstract: River runoff is the most important discharge pathway from mainland to sea, which is one of the reasons that the eutrophication and red tide occur frequently in parts of Jiaozhou Bay. The nutrient investigations about five relatively big rivers around Jiaozhou Bay were conducted in autumn of 2011 and spring of 2012, respectively. We measured the nutrient concentrations in river water, investigated the main resources of nutrients, analyzed the temporal and spatial variations of nutrients and its causes, and calculated the nutrient fluxes to Jiaozhou Bay. Results show that the concentrations of $\text{NO}_3^- - \text{N}$, $\text{SiO}_3^{2-} - \text{Si}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ are higher in autumn while the concentration of $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ is higher in spring. Non-point source pollution is the main source of nutrients in Baisha River and Yang River. Industrial wastewater, urban sewage and household wastes are the main sources of nutrient in Moshui River, and the nutrients originate mainly from farmland runoff and sewage in Dagu river. Except for $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ flux which is much higher in Moshui River, all other nutrient fluxes to the sea are comparatively higher in Dagu River. The calculated fluxes for DIN , $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ and $\text{SiO}_3^{2-} - \text{Si}$ are $373.74 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$, $7.08 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$ and $73.16 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$, respectively, and the ratio of N, P and Si within the fluxes is 53:1:10.

Keywords: rivers, nutrients, temporal-spatial variation, nutrient fluxes, Jiaozhou Bay.

江河氮磷含量及其向河口输送的研究对全球海陆相互作用计划(LOICZ)以及近海赤潮的控制有重要意义. 胶州湾是与黄海相通的典型半封闭海湾, 对青岛市经济和社会发展意义重大. 近年来, 无机氮和

2013 年 5 月 30 日收稿.

* 国家自然科学基金项目资助(41072174)资助.

** 通讯联系人, E-mail: gzh@xmu.edu.cn

无机磷超标成为胶州湾最严重的环境问题,局部海域富营养化程度较高,赤潮暴发频次增加,给经济发展以及人类健康带来危害.河流径流作为营养盐最重要的陆源排泄方式,是胶州湾营养盐最主要的来源^[1],因此,对河流无机营养盐入海通量进行研究,并采取相应措施进行控制有着重要的现实意义和指导意义.

目前,国内富营养化的研究主要集中于水库和湖泊中,而对营养盐分布特点的研究,主要集中在海洋中,对河流营养盐及富营养化的研究相对比较少.河流中 N、P 的主要来源有点源和面源,点源主要包括工业废水和污水处理厂,其特点是季节性变化小,数量比较稳定.面源污染主要包括农田径流和城市地表径流,受降水的影响非常大.多数研究认为目前面源污染已经超过点源污染,成为河流中 N、P 的主要来源^[2-4].河流富营养化主要受控于 P 的含量,当河流中 P 的浓度在 $1.94\text{--}6.45\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甚至更低,就存在富营养化的风险^[5].春夏植物生长季节是富营养化的高危季节,尤其是当河流处于枯水期时,河流稀释能力低,点源污染导致河流中 P 含量升高^[6].河流中 N 的消耗主要是通过藻类和水生植物的同化吸收,尤其是反硝化作用^[7],P 的消耗主要是通过河床沉积物的吸附作用及藻类和水生生物的吸收^[8].Si 主要来自于硅酸盐矿物的风化产物,直接或间接(植物吸收再释放)进入土壤溶液,通过水流进入河流最终汇入大海^[9].

本研究选取环胶州湾主要入海河流(大沽河、墨水河、白沙河、李村河、洋河)为研究对象(图 1),通过测量不同河段中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$ 的浓度,分析其时空变化情况、主要来源,并估算其入海通量.通过本研究初步掌握胶州湾周边河流的污染现状,为预防和治理胶州湾的环境问题提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样及测量

2011 年 9 月 30 日—10 月 22 日,采集环胶州湾主要入海河流的河水样 23 个,其中李村河 7 个(R1—R6, R8),白沙河 3 个(R9, R10, R12),墨水河 3 个(R13, R14, R16),大沽河 4 个(R17, R19, R21, R22),洋河 6 个(R25—R30);2012 年 4 月 21—27 日,采集河水样 33 个,其中李村河 6 个(R1—R6),白沙河 2 个(R9, R10),墨水河 4 个(R13—R16, R31, R32),大沽河 9 个(R17—R21, R38—R40, R43),洋河 10 个(R23—R30, R45, R46).采样前及采样期间中春季和秋季降雨量分别为 379 mm、635 mm.平均温度分别为 $13.2\ ^\circ\text{C}$ 、 $17.5\ ^\circ\text{C}$.采样点分布见图 1.

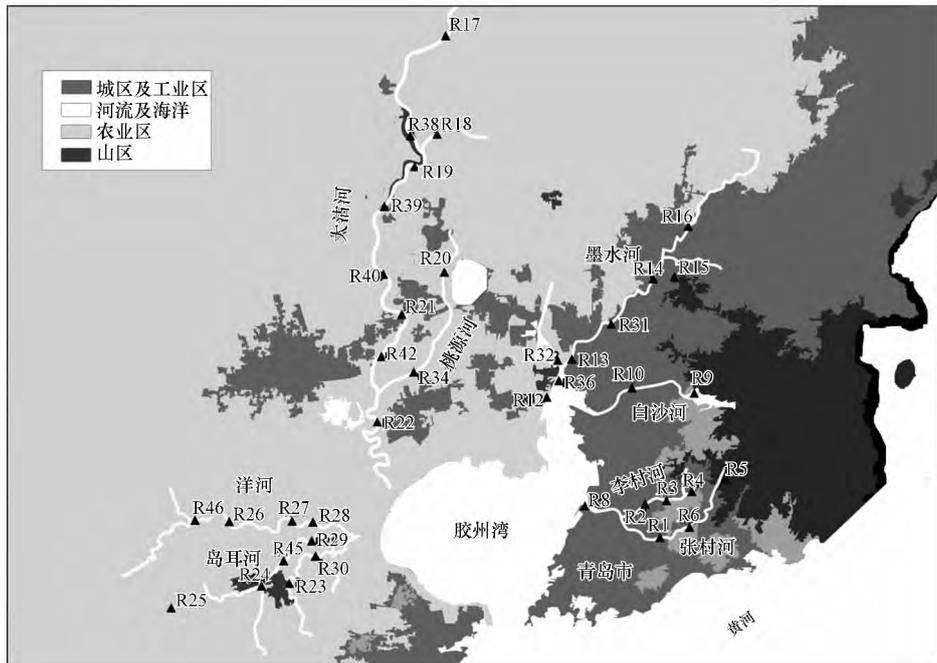


图 1 胶州湾周边功能区及采样点分布示意图

Fig. 1 Location of sampling sites and functional zone around Jiaozhou Bay

水样用北京普利特不锈钢定深采水器(WB-SS)采集,采集表层以下 50 cm 水体,装入 600 mL 纯净水聚乙烯瓶并密封,现场放入便携式冷藏箱,回到室内用 0.45 μm 滤膜过滤后,用分光光度法测定营养盐的浓度(表 1)。DIN 表示三氮($\text{NO}_2^- -\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$)的总和,水温、pH、DO 等理化指标现场测量。其中,溶解氧和水温采用的是 JENCO 便携式溶解氧测量仪(Model-9010),测量精度分别为 $\pm 0.2\%$ 和 $\pm 0.3\text{ }^\circ\text{C}$; pH 采用的是 JENCO 便携式 pH 计(Model-6010),采用 NBS 标度,精度为 $\pm 0.01\text{pH}$ 。

1.2 数据处理及统计分析

采用 Excel2010 处理数据得到均值及 $\text{DIN}/\text{PO}_4^{3-} -\text{P}$ 和 $\text{SiO}_3^{2-} -\text{Si}/\text{DIN}$ 比值,利用 SPSS17.0 软件对实验数据做统计分析,双因素方差分析采用 LSD 法, $P < 0.05$ 表示在 95% 的置信范围内显著。

表 1 淡水营养盐的测量方法^[10]

Table 1 Measuring methods and detection range of nutrients in fresh water

序号	项目	分析方法	检出范围/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	磷酸盐	孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法	0.03—9.68
2	亚硝酸盐	N-(1/奈基)-法乙二胺分光光度法	0.21—14.29
3	硝酸盐	酚二磺酸分光光度法	1.43—142.86
4	氨氮	纳氏试剂分光光度法	1.79—142.86
5	活性硅酸盐	硅钼黄分光光度法	1.43—892.86

2 结果与讨论

2.1 不同流域营养盐浓度水平总体分布与对比分析

胶州湾周边河流营养盐浓度范围及平均浓度如表 2 所示, $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 浓度两个时期都是大沽河流域最高,白沙河流域最低,波动性最弱(图 2)。春秋两季墨水河和李村河 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 浓度水平明显高于其余河流,两时期李村河 $\text{PO}_4^{3-} -\text{P}$ 浓度水平都较高,值得注意的是墨水河秋季 $\text{PO}_4^{3-} -\text{P}$ 浓度最高,春季却表现为最低,且上述两流域 $\text{PO}_4^{3-} -\text{P}$ 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 波动性也最强,从侧面反映了这两个流域点源污染的特性。墨水河和李村河流域 $\text{SiO}_3^{2-} -\text{Si}$ 值较高,其余流域差异不大,仅从营养盐的角度来看,大沽河 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 的污染较严重,墨水河、李村河流域 $\text{PO}_4^{3-} -\text{P}$ 、 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 的污染较为严重,白沙河和洋河水质较好。

表 2 胶州湾周边河流营养盐浓度范围及平均值($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 2 Range and average value of nutrient concentration in rivers around Jiaozhou Bay ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

河流	月份	DIN		$\text{PO}_4^{3-} -\text{P}$		$\text{NO}_3^- -\text{N}$		$\text{NH}_4^+ -\text{N}$		$\text{SiO}_3^{2-} -\text{Si}$	
		浓度范围	均值	浓度范围	均值	浓度范围	均值	浓度范围	均值	浓度范围	均值
大沽河	10	236.9—527.5	430.0	0.02—1.92	1.01	213.41—515.47	410.55	8.93—17.04	12.21	50—94.84	74.35
	5	21.7—518	218.0	0.29—7.2	2.89	13.45—506.1	206.85	1.22—16.46	4.73	0.71—63.12	8.51
墨水河	10	100.2—553.4	315.4	5.61—10.31	7.03	11.78—156.15	81.41	24.53—273.5	213.62	99.35—164.84	131.61
	5	122.2—470.3	303.6	0.07—4.02	1.64	0.71—95.4	43.5	115—358.8	243.53	13.71—46.21	36.13
白沙河	10	131.6—213.2	185.6	0.2—0.59	0.31	115.01—196.88	168.25	4.87—14.23	9.86	7.1—220	109.89
	5	33.4—53.2	43.3	1.66—4.89	3.28	30.38—46.41	38.4	0.89—3.25	2.07	0.71—53.36	27.03
李村河	10	239.2—764.7	476.4	0.75—10.5	4.6	153.33—667.91	335.47	3.93—570.48	122.77	36.45—290.32	160.75
	5	125.3—543.2	324.1	3.52—16.28	8.69	54.43—312.8	126.84	8.33—463.5	184.72	0.71—160.14	68.61
洋河	10	161.2—425.5	282.4	0.2—3	0.62	142.84—417.47	271.91	4.25—17.04	8.51	36.56—98.06	65.23
	5	11.8—338.1	90.1	2.29—14.69	5.09	1.87—209.4	45.29	2.24—318.55	38.95	0.86—93	52.54

以河流和季节为自变量,5 种营养盐浓度为因变量进行双因素方差分析(SPSS17.0),结果表明(表 3) $\text{PO}_4^{3-} -\text{P}$ 、 $\text{NO}_2^- -\text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 仅在不同河流中有较明显差异($P < 0.05$),而受季节影响不明显。 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 和 $\text{SiO}_3^{2-} -\text{Si}$ 在不同河流和不同季节差异性都很大($P < 0.05$),表明二者受不同区域和季节的影响都很明显,5 种营养盐在不同河流中的差异都很显著,而受季节影响显著的只有 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 和 $\text{SiO}_3^{2-} -\text{Si}$ 。

浓度. 说明不同流域周边土地利用类型及河流功能定位的差异直接影响了其营养盐的来源, 从而导致了不同流域之间营养盐浓度差异, 而硝酸盐和硅酸盐浓度同时受季节影响说明二者还主要来源于面源污染.

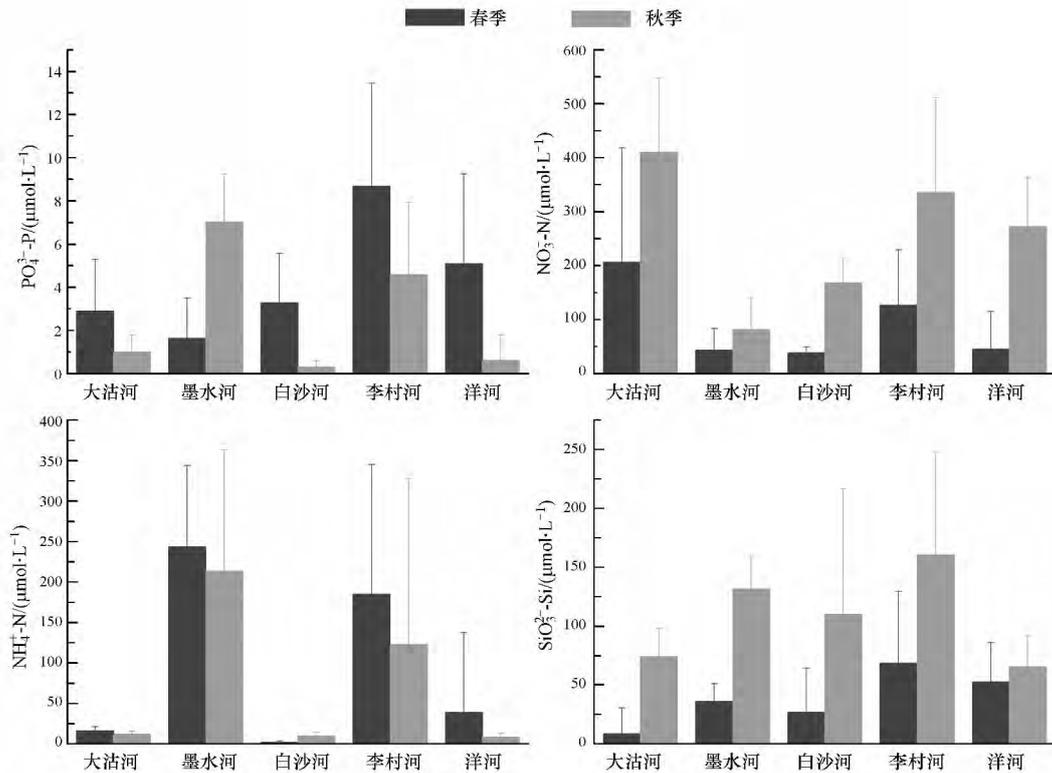


图 2 不同流域营养盐浓度水平对比

Fig. 2 Comparison of nutrient concentration between rivers

表 3 不同流域和季节对营养盐浓度的双因素方差分析

Table 3 ANOVA for the nutrient concentration based on different rivers and seasons

	河流	季节	河流 × 季节
$PO_4^{3-}-P$	$P=0.016$	$P=0.240$	$P=0.006$
$NO_2^- -N$	$P=0.000$	$P=0.450$	$P=0.827$
$NO_3^- -N$	$P=0.000$	$P=0.000$	$P=0.185$
$NH_4^+ -N$	$P=0.000$	$P=0.516$	$P=0.233$
$SiO_3^{2-} -Si$	$P=0.028$	$P=0.002$	$P=0.496$

两个时期水样中 $DIN/PO_4^{3-}-P$ 和 $SiO_3^{2-}-Si/DIN$ 比值的波动都较大(图 3), 不同流域之间及同一流域季节之间差异都比较明显. 春季, $DIN/PO_4^{3-}-P$ 值超过半数(55%) 大于 Redfield 值(16), 而在秋季, 仅 R16(水库) 略低于 Redfield 值, 其余水样均高于 Redfield 值, 这主要是由于秋季相对于春季 DIN 浓度更高, 而 $PO_4^{3-}-P$ 浓度却较秋季低所致. 春季, $SiO_3^{2-}-Si/DIN$ 值波动范围为 0.0017—53.184, 最大值和最小值之间差异达 31285 倍, 22.6% 高于 1.0. 秋季, $SiO_3^{2-}-Si/DIN$ 值变化范围为 0.033—1.671, 最大值和最小值差异为 51 倍, 远远低于春季, 且仅 R11 超过 1.0. 总之, 春季 $DIN/PO_4^{3-}-P$ 值约半数偏离 Redfield 值, 而秋季则远远偏离该值. 两个时期 $SiO_3^{2-}-Si/DIN$ 值整体表现为小于 1.0, 大部分低于 0.2, 说明胶州湾周边河流 DIN 浓度严重偏高.

2.2 各流域营养盐时空变化

2.2.1 大沽河流域

大沽河流域面积较大, 上游主要为农业区, 中下游则为农业和工业混合区(图 1). 大沽河营养盐的主要特点是 DIN 较高, $SiO_3^{2-}-Si$ 较低. 上游(R17、R18) 表现为低 $PO_4^{3-}-P$ 高 $NO_3^- -N$, $DIN/PO_4^{3-}-P$ 值较高,

中下游相对上游 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 较高, 而 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量较低, $\text{DIN}/\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 值较低. 营养盐来源受土地利用类型的影响较大, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 主要来源于农田径流及城市地表径流等面源污染, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 主要来源于生活污水及工业废水^[3,11], 而 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量比较低. 推测上游营养盐的主要来源为农田径流. 中下游的主要来源为农田径流, 其次为生活污水. 降雨引起的农田径流和城市地表径流是造成两时期营养盐差异的主要原因. 根据浮游植物的生长规律, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 在经历夏季的大量消耗, 并且秋季较春季更有利于浮游植物的生长^[12], 因此秋季 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的含量较低且接近耗尽. $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$ 在秋季显著增大, 进而 $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}/\text{DIN}$ 值也有所增大. 这主要是由于采样前的强降雨对地表强烈冲刷而引起较多地表岩石风化产物随之进入河流, 而且硅藻类在干旱季节生物量最高^[13], 从而对 $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$ 利用加强, 因此春季大沽河流域中的 $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$ 浓度明显低于秋季.

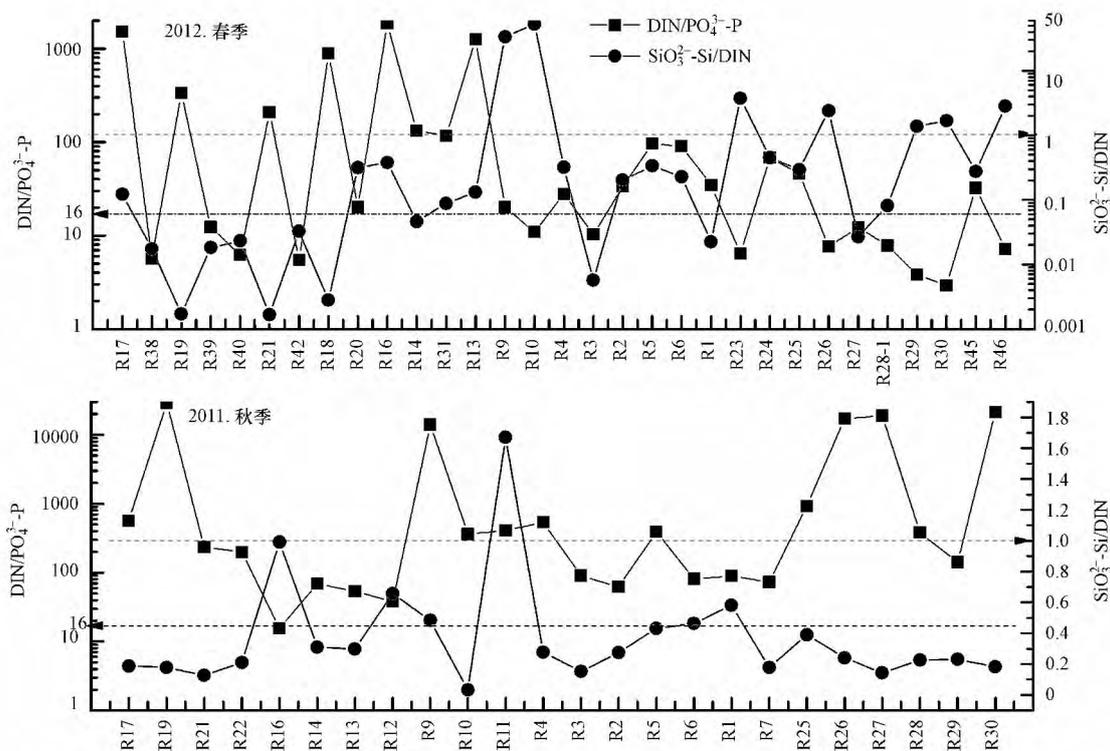


图3 两个时期 $\text{DIN}/\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}/\text{DIN}$ 的大小及变化

Fig. 3 Variation of $\text{DIN}/\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ during two periods

2.2.2 墨水河流域

墨水河流域位于即墨市和城阳区, 周边工业区、生活区环绕, 主要接受来自这一城一区的生活污水及工业废水(图1). $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量较高, DIN 以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主, 具有明显的生活污水及工业废水特点^[14]. 各项营养盐均表现为春季较低, 由于墨水河流域周边基本为城区, 因此营养盐的变化主要来源于城市地表径流和生活用水量的增加. 春季, 该流域上游浮游生物大量发育, 溶解氧含量很高, 而下游溶解氧含量却非常低, 下游各项营养盐浓度都较上游高, 说明上游处于富营养化的初级阶段, 初级生产力高, 释放了大量的氧气进入水体. 秋季, 上下游溶解氧含量都较低, $\text{DIN}/\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 值较高(图3), 河水发黑发臭, 富营养化后期状态明显^[15].

2.2.3 白沙河流域

白沙河流域位于城阳区, 作为青岛市城阳区的水源地和风景区, 水质整体上比较好, 各河段营养盐浓度波动不大, 只在入海河口处有一明显的排污口, 为城阳区污水处理厂排污口. 两个时期 DO 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量均达到地表水 I 类水质标准. $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度春季较高, 受浮游生物量控制, 其余各营养盐均为秋季较高, 两个时期 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量都很低. 推测该流域主要营养盐来源为农田径流和城市地表径流.

2.2.4 李村河流域

李村河流域主要包括李村河及其支流张村河,其周边主要为生活区和工业区,上游有少量旱地。因此主要营养盐来源为生活污水和工业废水。 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量较高, DIN 以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主,具有明显生活污水及工业废水特点,沿河流入海方向营养盐浓度不断升高。秋季 $\text{DIN}/\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的值相对春季较高(图3),这是由于 DIN 浓度上升,而 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度下降引起的。春季相对于秋季 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度显著上升,且较其他流域,李村河流域 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 两个时期差异最大。分析原因,春季采样时正值下雨,降雨带来的城市地表径流由于路面固化,污染效应较快,河流中污染物浓度往往在下雨过程中或者结束后很短时间内达到峰值, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 未能及时转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。而秋季采样时,已经距离上次下雨已有几天时间,充足的时间以及适宜的条件均有利于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,中间产物 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度较高也表明硝化反应效率较高。由于李村河流域处于构造剥蚀中低山区,风化作用较强,因此该流域两时期 $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$ 浓度都最高。

2.2.5 洋河流域

洋河流域有 3 条支流,包括洋河、巨洋河、岛耳河。其中洋河、巨洋河周边全部为农业区,岛耳河上游有小范围工业区(图1)。洋河和巨洋河营养盐表现为 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量较低, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量较高,说明这两条河流营养盐的主要来源为农田径流,其次为生活污水。岛耳河下游采样点 R45、R29,其 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量在整个流域中最高, DIN 浓度也比较高, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 主要来源于污水排放^[14],说明岛耳河中营养盐的主要来源为工业废水和农田径流。洋河流域秋季 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度较春季整体偏小,尤其是 R29 变化幅度最大,该点的 DO 含量也最低,说明此处河流受工业废水的影响明显,由于工业废水量季节性变化不大,因此夏秋季浮游植物的大量消耗是 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度减小的主要原因,还可能与秋季河流流量增大,稀释加强有关。农田径流是洋河流域 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 及 DIN 浓度显著增大的主要原因。

2.3 营养盐入海通量评价

河流营养盐的入海通量用以下公式计算:

$$F_i = C_i \times Q_i$$

式中 F_i 为营养盐入海通量, C_i 为营养盐浓度, Q_i 为河流入海径流量(青岛水文信息网)。胶州湾周边河流入海径流量及营养盐入海浓度和入海通量见表 4。

可以明显看出,在各项营养盐入海通量上,大沽河所占的份额基本上是最高的, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$ 、DIN 分别占 54.5%、59.1%、61.7%、51.8%、51.7%。这主要与大沽河入海径流量较大有关。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 入海通量中墨水河所占份额最高,为 69.8%,而其径流入海量仅占 7.7%,足见其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 污染的严重性。李村河虽然营养盐浓度较高,由于入海径流量较小,仅占 1.3%,因此其各项营养盐入海通量所占比例都较低。白沙河 $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$ 所占比例仅为 2%,与其径流所占比例 16% 极不相符,这很可能是因为白沙河作为青岛市供水水源,上游修建水库拦截^[16],导致 $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$ 浓度偏低。

表 4 胶州湾周边河流入海营养盐通量($\times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$)

Table 4 Nutrient flux into Jiaozhou Bay through five rivers($\times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$)

河流	入海径流量	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$	DIN
大沽河	17.31	3.85	10.09	169.61	13.66	37.91	193.36
墨水河	2.07	0.95	3.17	18.52	56.99	18.59	78.68
白沙河	4.28	1.01	2.47	44.21	2.54	1.44	49.22
李村河	0.34	0.26	0.66	4.76	6.34	3.24	11.76
洋河	2.85	1.01	0.68	37.92	2.13	11.96	40.73
总量	26.84	7.08	17.07	275.02	81.65	73.16	373.74

胶州湾周边河流 DIN、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$ 入海通量分别为 $373.74 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$ 、 $7.08 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$ 、 $73.16 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$ 。其中, $\text{DIN}/\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 为 52.8, $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}/\text{DIN}$ 为 0.196, 年均营养盐输入量中的 N:P:Si 数量比约为 53:1:10。对比 2004 年胶州湾 DIN 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 入海通量,分别为 $2348.34 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $35.35 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[17]。可以很明显地看到,经过近几年的努力,青岛市排入胶州湾的无机氮和磷的总

量明显降低,表明青岛市在废水和污水排放总量控制上已经取得初步成效。

3 结论

(1) 白沙河、洋河流域营养盐主要来源为农田径流和城市地表径流,特点为低 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、低 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, DIN 以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为主, $\text{DIN}/\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的比值较大。墨水河和李村河流域营养盐的主要来源为生活污水和工业废水,特点为高 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、高 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 。大沽河流域营养盐主要来源为污水排放及地表径流,由于其汇水面积较大, DIN 含量较高,且以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为主。

(2) 秋季较春季降雨量偏多,面源污染来源相对较多,故而秋季 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、DIN 浓度较高,大沽河、白沙河、洋河流域营养盐主要来源为面源污染,流域 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、DIN 增幅较大。 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 在农田径流中含量较少,兼之秋季河流流量的增大及生物利用加强, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 由于硝化作用加强,两者浓度都略有降低。春季李村河流域由于采样时正值下雨,污染效应迅速凸显,导致 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 值偏大。墨水河流域秋季呈现富营养化, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度很高,春季有所降低,推测是该时期对墨水河流域污染治理的效果。

(3) 两个时期的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}$ 、DIN 平均入海通量分别为 7.08×10^3 、 17.07×10^3 、 275.02×10^3 、 81.65×10^3 、 73.16×10^3 、 $373.74 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$ 。其中, $\text{DIN}/\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 为 52.8, $\text{SiO}_3^{2-}\text{-Si}/\text{DIN}$ 为 0.196, 年均营养盐入海通量中的 N:P:Si 比值约为 53:1:10。由于大沽河入海径流量远远大于其他河流,除墨水河在 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 入海通量上超过大沽河外,其余各项营养盐入海通量都是大沽河所占比例最高,这也反映出墨水河 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 污染的严重性。

参 考 文 献

- [1] 王修林, 李国强, 石晓勇. 胶州湾主要化学污染物海洋环境容量[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 3-6
- [2] Hilton J, O'Hare M, Bowes M J, et al. How green is my river? A new paradigm of eutrophication in rivers[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 365(1): 66-83
- [3] Wit M, Bendoricchio G. Nutrient fluxes in the Po basin[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 273(1): 147-161
- [4] 袁兴程, 钱新, 庞宗强, 等. 不同土地利用方式土壤表层氮、磷流失特征研究[J]. *环境化学*, 2011, 30(9): 1657-1662
- [5] Neal C, Jarvie H P. Agriculture, community, river eutrophication and the Water Framework Directive[J]. *Hydrological Processes*, 2005, 19(9): 1895-1901
- [6] Jarvie H P, Neal C, Withers P J A. Sewage-effluent phosphorus: A greater risk to river eutrophication than agricultural phosphorus? [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 360(1): 246-253
- [7] Carpenter S R, Caraco N F, Correll D L, et al. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen[J]. *Ecological applications*, 1998, 8(3): 559-568
- [8] Probst J L. Nitrogen and phosphorus exportation in the Garonne basin (France) [J]. *Journal of Hydrology*, 1985, 76(3): 281-305
- [9] Engström E, Rodushkin I, Ingri J, et al. Temporal isotopic variations of dissolved silicon in a pristine boreal river[J]. *Chemical Geology*, 2010, 271(3): 142-152
- [10] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法编委会编. 水和废水监测分析方法(第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [11] Lee C S, Chang C H, Wen C G, et al. Comprehensive nonpoint source pollution models for a free-range chicken farm in a rural watershed in Taiwan[J]. *Agriculture, ecosystems & environment*, 2010, 139(1): 23-32
- [12] Shen P P, Li G, Huang L M, et al. Spatio-temporal variability of phytoplankton assemblages in the Pearl River estuary, with special reference to the influence of turbidity and temperature[J]. *Continental Shelf Research*, 2011, 31(16): 1672-1681
- [13] Mallin M A, Paerl H W, Rudek J. Seasonal phytoplankton composition, productivity and biomass in the Neuse River estuary, North Carolina[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1991, 32(6): 609-623
- [14] Torrecilla N J, Galve J P, Zaera L G, et al. Nutrient sources and dynamics in a Mediterranean fluvial regime (Ebro river, NE Spain) and their implications for water management[J]. *Journal of Hydrology*, 2005, 304(1): 166-182
- [15] 刘光钊. 水体富营养及其藻害[M]. 中国环境科学出版社, 2005
- [16] 王淑英. 胶州湾周边地下水及营养盐向海湾的输送[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2004
- [17] 青岛市统计局. 青岛市统计年鉴(2004) [M]. 北京: 中国统计出版社, 2005