

# 长江河口淡水端溶解态无机氮磷的通量

傅瑞标<sup>1</sup>, 沈焕庭<sup>1</sup>

(1. 华东师范大学 河口海岸国家重点实验室, 上海 200062)

**摘要:** 1998 年 2 和 9 月在长江河口淡水端连续观测了 DIN ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$ , 流速和流向. 结果表明, 溶解态无机氮、磷浓度的时空变化较复杂; 1998 年 2 月  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的月通量分别为 168 241, 974. 4, 19 335 和 2 648 t, 9 月的月通量分别为 905 678, 8 317, 5 797 和 6 281 t; 1998 年  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  年通量分别为  $497.1 \times 10^4$ ,  $3.911 \times 10^4$ ,  $10.22 \times 10^4$  和  $4.155 \times 10^4$  t.

**关键词:** 长江河口; 淡水端; 溶解态无机氮、磷; 通量

中图分类号: P734

文献标识码: A

文章编号: 0253- 4193(2002) 04- 0034- 10

## 1 引言

长江是世界第三大河, 年平均径流总量为  $9\ 240$  亿  $\text{m}^3$ , 源源不断地向河口输送大量含氮和磷等元素的营养盐<sup>[1]</sup>. N, P 是浮游植物所必需的营养元素, 是河口初级生产力的营养盐限制因素, 其溶解态无机氮(DIN)和溶解态无机磷(多以  $\text{PO}_4^{3-}$  表示)最易被浮游植物所吸收. 在 20 世纪 80 年代初, 国内对长江河口 DIN,  $\text{PO}_4^{3-}$  的输出通量作了很多工作<sup>[2~6]</sup>. 近年来, 随着长江流域经济的快速发展, 营养盐的过量输入导致滨岸地区出现富营养化现象, 赤潮日趋严重<sup>[7]</sup>. 尤其是 1998 年长江全流域发生特大洪水, 可能对营养盐的输送产生较大影响. 淡水端是盐水入侵的上限, 是流域来的营养盐进入河口混合区的界面. 因此, 有必要对 DIN,  $\text{PO}_4^{3-}$  在淡水端的通量作进一步研究, 以期为长江河口环境的保护、资源的可持续利用和入海通量研究提供科学依据.

以往国内很多学者以平均浓度和径流量的乘积作为营养盐通量的估算方法<sup>[2,3,5,6,8~12]</sup>, 这种方法由于没有考虑到营养盐和流量的时空变化, 通量估算结果误差较大. 为此, 笔者利用国家自然科学基金重点项目“长江河口通量研究”所观测的资料和更合理的方法来估算长江河口淡水端溶解态无机 N, P 的通量.

收稿日期: 2001- 04- 16; 修订日期: 2001- 08- 13.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49736220).

作者简介: 傅瑞标(1976-), 男, 福建省仙游县人, 硕士, 现在中国科学院福建物质结构研究所攻读物理化学博士.

1) 田汝成. 长江口生物地球化学过程的研究. 华东师范大学河口海岸研究所, 1989.

## 2 材料和方法

### 2.1 现场观测

1998年2月11~22日在长江河口淡水端(南、北港)共布置了8个(H<sub>1</sub>~H<sub>8</sub>)连续观测站(潮周期中盐度变化范围为0.046~0.053),其中H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>和H<sub>8</sub>同时采水样,1998年9月6~13日布置了H<sub>2</sub>和H<sub>6</sub>两个连续观测站(图1)。每个连续观测站位在1个潮周期中每小时测量水深及相对水深为0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0六层的流速和流向;有采样的站位同时在涨急、涨憩、落急和落憩4个特征时刻用闭-开-闭式5 dm<sup>3</sup>采水器取表、中、底3层水样。

### 2.2 实验分析

水样采集后,立即用0.45 μm微孔滤膜过滤,滤液装入聚乙烯瓶中,后放在装有冰块的箱子中,并在48 h内测定完毕,每个样品的每个项目都是测试3次,取平均值。

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (锌-镉还原法):**加Zn片和CdCl<sub>2</sub>于水样中,将NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原为NO<sub>2</sub><sup>-</sup>;所生成的NO<sub>2</sub><sup>-</sup>与盐酸萘乙二胺形成红色偶氮染料,用分光光度计在波长约为540 nm处测定NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的总含量,扣除水样原有的NO<sub>2</sub><sup>-</sup>含量即得到的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量,分析相对误差小于4%<sup>[13]</sup>。

**NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (重氮-偶氮法):**海水中NO<sub>2</sub><sup>-</sup>在一定的pH值下与对氨基苯磺酸和α-萘胺形成重氮-偶氮化合物,根据偶氮染料颜色的强度来确定NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的浓度,分析相对误差小于3%<sup>[13]</sup>。

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (次溴酸钠氧化法):**次溴酸钠在碱性溶液中与氨发生反应,生成的亚硝酸盐在酸性溶液中与磺胺进行重氮化反应,反应的产物与盐酸萘乙二胺作用形成深红色偶氮染料,于543 nm波长处进行光度测定NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的总含量,扣除水样原有的NO<sub>2</sub><sup>-</sup>含量即得到的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N含量,分析相对误差小于4%<sup>[13]</sup>。

**PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (抗坏血酸还原的磷钼蓝测定法):**水样中先后加入硫酸-钼酸铵-酒石酸氧锶钾混合试剂和抗坏血酸溶液,水样中无机磷酸盐与酸性钼酸铵先形成磷钼黄络合物,在酒石酸氧锶钾作用下,磷钼黄络合物很快被抗坏血酸还原成磷钼蓝化合物,在波长为882 nm进行光度测定,分析相对误差小于5%<sup>[13]</sup>。

实验分析过程所用到的聚乙烯瓶等容器事先都用体积比为1:1的盐酸浸泡,后用水冲洗,最后用2次蒸馏水淋洗干净,并烘干。

## 3 结果和讨论

### 3.1 时间变化

#### 3.1.1 潮周期变化

溶解态无机N、P的浓度在潮周期中的变化如表1所示。由表可知,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的变异系数(表示数据的离散程度)均在2%以下,可见其浓度不随涨落潮的变化。PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的变异系数在枯季小于2.41%,在洪季南、北港分别为16.1%和13.8%,可见其浓度随涨落潮变化是枯季小、洪

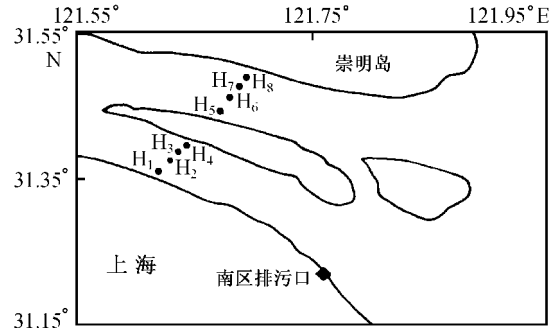


图1 站位示意图

季大; 其中在洪季, 南港是落憩时浓度较高为  $0.74 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 而北港没有明显的规律.  $\text{NH}_4^+$  的浓度在南港洪季大潮期间的变化幅度大, 变异系数达到 65.66%, 落憩时浓度可达到  $16.66 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 落急时仅为  $1.06 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ; 而在北港以及南港枯季期间浓度的变化均很小, 变异系数均在 7% 以下.  $\text{NO}_2^-$  的浓度低, 尤其是在北港洪季期间  $\text{NO}_2^-$  的浓度在检测限 ( $0.02 \sim 0.03 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) 附近<sup>[13]</sup>, 测量过程中受不确定因素的影响大, 因而浓度变化幅度大; 在枯季, 南、北港  $\text{NO}_2^-$  的浓度在潮周期中变化很小, 变异系数小于 8%; 在洪季,  $\text{NO}_2^-$  的浓度在南港超过  $1.0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 变化幅度大, 而且在涨潮时的浓度高, 落潮时低. 总体上, 北港以及南港枯季期间溶解态无机 N, P 的浓度不随涨落潮变化. 在南港洪季大潮时期, 涨潮时, 南区排污口的污水随潮流向上游流动, 由于大潮的潮流量大, 可使携带污水的涨潮流经观测站, 而污水中主要是氨氮, 因而在涨潮时  $\text{NH}_4^+$  的浓度较大; 另外, 部分  $\text{NH}_4^+$  被氧化成  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$ , 因而在涨潮时  $\text{NO}_2^-$  的浓度较高,  $\text{NO}_3^-$  的浓度稍微有所增加. 这与 1999 年 8 月在南区排污口的观测结果相似, 在涨急时  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_2^-$  的浓度分别是落急时的 1.70 和 2.16 倍, 而  $\text{NO}_3^-$  却一样.

表 1 溶解态无机 N, P 在潮周期中的浓度 ( $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ )

		H <sub>2</sub> (南港), 大潮期间					H <sub>6</sub> (北港), 小潮期间					
	时间	水深/m	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4^+$	时间	水深/m	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4^+$
洪季	落憩	16	0.74	90.65	1.89	16.66	落憩	6	0.41	81.86	0.03	1.30
	涨急	17	0.58	92.81	2.46	7.02	涨急	6	0.39	83.34	0.49	1.24
	涨憩	16	0.52	91.51	2.41	7.45	涨憩	6	0.55	81.67	0.02	1.24
	落急	14	0.50	90.79	1.06	1.68	落急	5	0.48	79.53	0.02	1.08
	C.V (%)		16.10	0.94	28.79	65.66		C.V (%)	13.8	1.67	144	6.72
枯季	落憩	13	0.68	47.41	0.59	29.80	落憩	12	0.76	71.98	0.59	17.11
	涨急	14	0.67	46.88	0.62	31.31	涨急	12.5	0.76	74.73	0.68	19.04
	涨憩	13.5	0.71	46.14	0.51	27.09	涨憩	12	0.75	70.86	0.60	19.57
	落急	12	0.67	44.98	0.61	32.10	落急	12	0.75	73.28	0.67	19.88
	C.V (%)		2.41	1.97	7.45	6.35		C.V (%)	0.66	1.99	6.3	5.69

### 3.1.2 大小潮变化

溶解态无机 N, P 的平均浓度见表 2. 在南港, 洪季水中  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度在大潮期间高, 尤其是  $\text{NH}_4^+$ , 在大潮期间的浓度是小潮的 3 倍多; 枯季,  $\text{NH}_4^+$  在大潮期间的浓度很高为  $30.08 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 在小潮期间的浓度也不低为  $17.01 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 而  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  的浓度是在小潮期间高; 可见在南港, 大小潮对  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度的影响在洪、枯季出现不同的规律, 而对  $\text{NH}_4^+$  的影响是一样的. 这可能是  $\text{NH}_4^+$  的浓度主要受污水的影响,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度不受污水的影响或者影响很小. 在北港, 洪季大潮期间  $\text{NO}_3^-$  的浓度比小潮高为  $9.44 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 在枯季大潮期间比小潮低为  $12.03 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$  在大潮期间的浓度均比小潮低  $0.15 \sim 0.18 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ;  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  的浓度在大小潮期间是相近的. 可见, 溶解态无机 N, P 的浓度是随大小潮变化比较复杂, 在南、北港由于其影响因素不同而出现不同的变化规律.

表 2 溶解态无机 N, P 的平均浓度( $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ )

年 月	站 位		$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4^+$		
洪 季	1998-09	H <sub>2</sub> (南港)	大潮	0.59	91.44	1.96	8.20	
			小潮	0.38	88.77	1.57	2.46	
			均值	0.49	90.11	1.77	5.33	
		H <sub>6</sub> (北港)	大潮	0.28	91.04	0.09	1.12	
			小潮	0.46	81.60	0.14	1.22	
			均值	0.37	86.32	0.12	1.17	
		平均值		0.43	88.21	0.94	3.25	
	枯 季	1998-02	H <sub>2</sub> (南港)	大潮	0.68	46.35	0.58	30.08
				小潮	0.76	69.92	0.94	17.01
均值				0.72	58.14	0.76	23.55	
		H <sub>6</sub> (北港)	大潮	0.61	60.68	0.40	19.56	
			小潮	0.76	72.71	0.64	18.90	
			均值	0.69	66.70	0.52	19.23	
	平均值		0.70	62.42	0.64	21.39		
年均值(1998)			0.56	75.32	0.79	12.32		

### 3.1.3 洪、枯季变化

溶解态无机 N, P 的浓度随洪、枯季变化见表 2。在南港,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  的浓度在洪季分别比枯季高出 31.97, 1.01  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 分别是枯季的 1.55 和 2.33 倍;  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{NH}_4^+$  的浓度在洪季却比枯季分别低为 0.23, 18.22  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 分别是枯季的 0.68 和 0.23 倍。在北港,  $\text{NO}_3^-$  的浓度在洪季比枯季高出 19.62  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 是枯季的 1.29 倍, 而  $\text{NO}_2^-$  的浓度在洪季比枯季低为 0.40  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 仅是枯季的 0.23 倍;  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{NH}_4^+$  的浓度在洪季比枯季分别低为 0.32, 18.06  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 仅是枯季的 0.54 和 0.06 倍。  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{NH}_4^+$  的浓度随洪、枯季变化在南、北港是一样的, 而  $\text{NO}_2^-$  却相反。对淡水端总平均浓度来讲,  $\text{NO}_3^-$  在洪季比枯季高出 25.79  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ,  $\text{NH}_4^+$  在枯季是洪季的 6 倍多,  $\text{NO}_2^-$  在洪季比枯季高出 0.30  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  在洪季比枯季低为 0.27  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 。这主要是洪季水温高(28  $^{\circ}\text{C}$ 左右), 促进有机质的氧化分解<sup>[14]</sup>, 以及细菌的活动加速了有机质的降解<sup>[15]</sup>, 释放出  $\text{NH}_4^+$ , 并被氧化成  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$ ; 另外, 洪季流量大, 对污水的稀释作用也很大; 使得  $\text{NH}_4^+$  的浓度在洪季比枯季低得多。但在南港, 由于污水排放量大, 使  $\text{NH}_4^+$  的浓度在洪季也较高, 未能彻底被氧化成  $\text{NO}_3^-$ , 而是部分氧化成  $\text{NO}_2^-$ , 造成  $\text{NO}_2^-$  的浓度在南港的洪季也较高, 超过了 1.0  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 。  $\text{PO}_4^{3-}$  的平均浓度在枯季较高, 这与 1990~1991 年在长江河口的调查结果相反<sup>[16]</sup>, 原因有待分析。

### 3.1.4 多年变化

近年来, 溶解态无机 N, P 浓度的变化见表 3。由于采样时间、地点和测试方法等存在差异, 使数据较复杂, 但大概可看出: 从 1960~1980 年, 长江河口淡水端  $\text{NO}_3^-$  的浓度提高将近 4 倍; 最近 20 a,  $\text{NO}_3^-$  的浓度总体上略有增加,  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NH}_4^+$  的浓度则增加比较明显,  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度则没有明显变化。

表 3 溶解态无机 N, P 浓度的多年变化( $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ )

年 月	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4^+$	文献
1963	—	$\approx 16$	—	—	[17]
1980-06	0.42~0.73	55~64	0.10~0.24	—	[6]
1980-06	0.65	65	0.2	—	[18]
1981-11	0.25	50	—	0.75	[18]
1983-10	0.97	63.92	0.36	1.56	[17]
1988-08	0.75	90	—	—	[19]
1990-08	0.86	59	0.34	12.2	[16]
1990-08	0.54	67.90	—	—	[20]
1991-03	0.55	52.2	0.64	16.5	[10]
1998-02	0.70	62.42	0.64	21.39	本研究
1998-09	0.43	88.21	0.94	3.25	本研究

## 3.2 空间变化

### 3.2.1 垂向变化

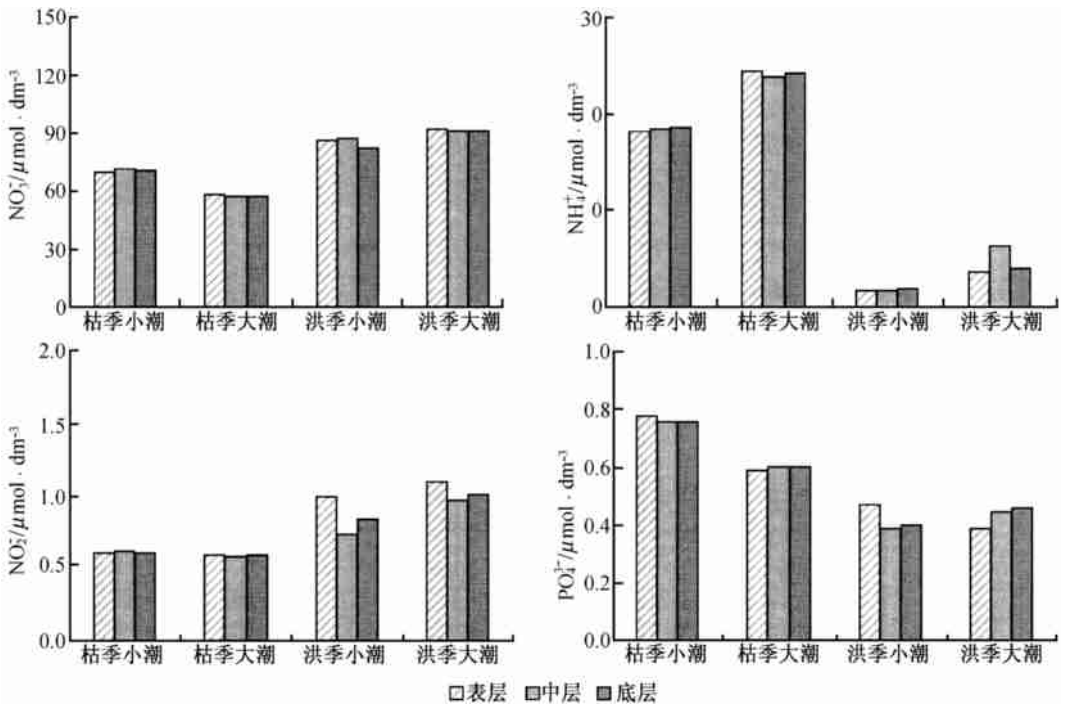
溶解态无机 N, P 在表层、中层、底层的平均浓度见图 2. 由图 2 可明显看出, 溶解态无机 N, P 在各层次上的平均浓度很接近. 利用方差分析来分析不同层次上浓度的差别, 结果表明:  $F$  值均小于 0.10, 而  $F_{0.10}(r-1, n-r) = 2.30$ , 说明各层次溶解态无机 N, P 的浓度值差别很小.

### 3.2.2 横向断面变化

枯季, 在南、北港的淡水端分别设立两个连续观测站位(见图 1),  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_6$  站靠近深泓(水深为 13 m),  $\text{H}_3$  和  $\text{H}_8$  站靠近岸边, 在 8 m 等深线附近. 溶解态无机 N, P 在各站位的浓度见表 4. 小潮期间, 溶解态无机 N, P 在南港深泓和近岸的浓度相近, 在北港深泓和近岸的浓度也相近; 大潮期间, 溶解态无机 N, P 在南港深泓和近岸的浓度差别较大, 在北港深泓和近岸的浓度差别也较大; 尤其是  $\text{NO}_3^-$ , 在南港深泓中的浓度比近岸低为  $26.95 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 在北港则是深泓的浓度比近岸高出  $12.03 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ .

### 3.2.3 南、北港比较

枯季溶解态无机 N, P 在南、北港的平均浓度见表 4. 南、北港水中  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  的平均浓度较高, 同营养盐指标等级的浓度相比<sup>[21]</sup>, 分别达到富营养和中等营养水平. 在枯季, 溶解态无机 N, P 在南港的平均浓度比在北港略高一点. 洪季溶解态无机 N, P 在南、北港水体中的平均浓度见表 2,  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{NO}_3^-$  在南、北港的平均浓度相近, 但  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  在南港的平均浓度分别比北港高出 1.65, 4.16  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 分别是北港的 14.8 和 4.6 倍. 这与 1990~1991 年的调查结果相似<sup>[16]</sup>.

图2 溶解态无机 N、P 在不同层次上的平均浓度( $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ )

### 3.3 通量

#### 3.3.1 洪、枯季估算通量

(1) 计算方法: 1991 年海洋出版社出版的由国家海洋局发布的《海洋监测规范》所提供的数学式<sup>[13]</sup>.

$$Q = 0.001 M \int_{T_1}^{T_m} \left( \sum_{i=1}^n 1000 V_i S_i C_i \right) dt, \quad (1)$$

式中:  $Q$  为一个潮周期的通量( $t$ );  $m$  为潮周期中的观测次数;  $T_1$  为起始时间;  $T_m$  为终止时间;  $n$  为断面的分段数;  $M$  为摩尔质量( $g/mol$ );  $V_i$  为该断面第  $i$  段的瞬时的平均流速( $m/s$ );  $S_i$  为该断面第  $i$  段的瞬时的过水面积( $m^2$ );  $C_i$  为该断面第  $i$  段的瞬时的平均浓度( $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ );  $dt$  为潮周期过程中相邻两次测量的时间间隔( $s$ ).

其中, 过水面积是用实测瞬时水深来校正 1998 年水深图(1: 25 000)而得到的; 平均流速是由相邻两个站位的垂向平均流速的算术平均而得到, 垂向平均流速是由 6 个层次的流速的算术平均值, 各流速的方向都校准到与断面垂直的方向.

(2) 计算结果: 1998 年 2 月(枯季)南、北港溶解态无机 N、P 的平均通量和月通量及流量见表 5. 2 月长江河口南、北港的总径流量为  $23\ 515\ \text{m}^3/\text{s}$ , 与大通的径流量相近, 说明流量计算还是很准确的, 北港净流量占南、北港总净流量的 61.34%. 1998 年 2 月(枯季)  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  在淡水端的总通量中通过北港输出分别占 56.0%, 75.4%, 63.4%, 57.7%, 可见大部分的  $\text{NO}_3^-$  是通过北港输出的. 1998 年 9 月(洪季)的站位比较少, 很难对流量做出准确

表 4 枯季(1998-02)溶解态无机 N, P 的浓度在断面上的变化( $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ )

		站点	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4^+$
南港	大潮	H <sub>2</sub>	0.68	46.35	0.58	30.08
		H <sub>3</sub>	0.73	73.30	1.05	29.37
	相对平均偏差(%)		3.5	22.5	28.8	1.2
	小潮	H <sub>2</sub>	0.76	69.92	0.94	17.01
		H <sub>3</sub>	0.74	70.10	0.85	14.87
	相对平均偏差(%)		1.3	0.1	5.0	6.7
平均值		0.73	64.92	0.86	22.83	
北港	大潮	H <sub>6</sub>	0.61	60.68	0.40	19.56
		H <sub>8</sub>	0.36	48.63	0.33	17.49
	相对平均偏差(%)		25.8	11.0	9.6	5.6
	小潮	H <sub>6</sub>	0.76	72.71	0.64	18.90
		H <sub>8</sub>	0.77	69.28	0.45	19.13
	相对平均偏差(%)		0.7	2.4	17.4	0.6
平均值		0.63	62.53	0.46	18.77	

表 5 1998 年 2 月南、北港溶解态无机 N, P 的月通量

	流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	平均通量/ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$				月通量/t			
		$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4^+$
南港	9 090	0.481 1	17.14	0.147 5	3.499	1 164	41 473	356.9	8 465
北港	14 425	0.613 4	52.40	0.255 2	4.493	1 484	126 768	617.5	10 870
总量	23 515	1.094 5	69.54	0.402 7	7.991	2 648	168 241	974.4	19 335

的计算,笔者依据南、北港分流比变化小的特点,由枯季所得到的南、北港的分流比和大通的径流量来估算南、北港的流量;溶解态无机 N, P 在南、北港的平均浓度是由大小潮两个潮周期中的浓度进行算术平均而得到;最后由流量和平均浓度计算平均通量和月通量(表 6)。1998 年 9 月  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  在淡水端的总通量中通过北港输出分别占 54.5%, 60.3%, 9.7%, 25.9%。可见,  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{NO}_3^-$  主要是通过北港输出的,而  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NH}_4^+$  主要是通过南港输出的。

表 6 1998 年 9 月南、北港溶解态无机 N, P 的月通量

	流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	平均通量/ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$				月通量/t			
		$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4^+$
南港	24 800	1.154	138.55	2.019	2.379	2 991	359 122	5 233	6 166
北港	39 400	1.385	210.86	0.217 5	0.829 8	3 590	546 556	563.7	2 151
总量	64 200	2.539	349.41	2.236 5	3.208 8	6 581	905 678	5 797	8 317

比较表 5, 6 中洪、枯季的月通量,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  在洪季的月通量远大于枯季, 分别是

枯季的 2.37, 5.38, 5.95 倍; 但  $\text{NH}_4^+$  反而比枯季小, 只是枯季的 43%, 这可能是洪季水温高, 使  $\text{NH}_4^+$  被氧化成  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  等, 降低了  $\text{NH}_4^+$  的浓度, 减小了  $\text{NH}_4^+$  在洪季的输出量.

### 3.3.2 年通量

(1) 计算方法: 利用数学式来估算 1998 年溶解态无机 N, P 的年通量.

$$F = 10^{-13} M [(Q_k - Q_2) \times C_k + (Q_h - Q_9) \times C_h] + 10^{-4} (F_2 + F_9), \quad (2)$$

式中:  $F$  为年通量( $10^4$  t);  $M$  为摩尔质量(g/mol);  $Q_k$  为枯水期(11~4月)径流总量( $\text{m}^3$ );  $Q_h$  为洪水期(5~10月)径流总量( $\text{m}^3$ );  $Q_2$  为 2 月的径流总量( $\text{m}^3$ );  $Q_9$  为 9 月的径流总量( $\text{m}^3$ );  $F_2$  为 2 月的通量(t);  $F_9$  为 9 月的通量(t);  $C_k$  为枯水期的平均浓度( $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ), 用 2 月的平均浓度来代替;  $C_h$  为洪水期的平均浓度( $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ), 用 9 月的平均浓度来代替;

(2) 计算结果: 1998 年淡水端溶解态无机 N, P 的年通量见表 7. 与大通站相比,  $\text{NO}_3^-$  在淡水端的年通量多了  $20 \times 10^4$  t,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  的年通量分别是大通站的 1.8, 2.9, 3.3 倍, 分别增加了  $1.86 \times 10^4$ ,  $2.56 \times 10^4$ ,  $7.12 \times 10^4$  t.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  在大通的年通量分别为淡水端的 96.0%, 55.3%, 34.7%, 30.3%. 可见,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  在淡水端的年通量主要来自流域, 而  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NH}_4^+$  主要来自于河口区的近口段. 1998 年的年通量与沈志良等<sup>[3]</sup> 在 1985~1986 年研究的结果相比较,  $\text{NO}_3^-$  增加了近 1 倍,  $\text{PO}_4^{3-}$  不变,  $\text{NH}_4^+$  降低了 70%,  $\text{NO}_2^-$  增加了 2 倍多.

表 7 淡水端溶解态无机 N, P 的年通量以及变化

时 间	年输出量/ $\times 10^4$ t				文 献
	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_4^+$	
1998	4.155	497.1	3.911	10.22	本研究
1985-08~1986-07	4.17	282	1.25	32.0	[3]
1998-大通	2.296	477.3	1.356	3.097	
1984-大通	1.97	180	3.63	17.2	

## 4 结论

### 4.1 溶解态无机 N, P 浓度随不同时间尺度的变化

(1) 在潮周期中浓度基本上没有变化, 但在南港的洪季大潮期间, 由于受污水排放的影响,  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_2^-$  的浓度在涨潮时远高于落潮, 分别是落潮时的 4.2 和 2.3 倍; (2) 溶解态无机 N, P 的浓度随大小潮的变化在南、北港出现不同的变化规律, 在南港除了  $\text{NH}_4^+$  外均是洪季大潮高、枯季小潮高,  $\text{NH}_4^+$  由于受污水的影响而始终是在大潮期间高; 在北港变化比较复杂,  $\text{NO}_3^-$  与在南港一样,  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度是小潮比大潮高出 0.15~0.18  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  的浓度不随大小潮变化; (3)  $\text{NO}_3^-$  的浓度在南、北港均是洪季高于枯季,  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{NH}_4^+$  的浓度却是枯季高于洪季,  $\text{NO}_2^-$  浓度的季节变化规律是南港洪季高、北港枯季高; (4)  $\text{NO}_3^-$  的浓度从 1960~1980 年提高将近 4 倍, 1980~1998 年间又略有增加, 这可能与农业氮肥使用量的增加有关.



## 4.2 溶解态无机 N, P 的浓度在空间上的变化

(1) 在南、北港,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度已分别达到富营养和中等营养水平; (2) 溶解态无机 N, P 的浓度几乎不随水深变化; (3) 在枯季小潮期间, 溶解态无机 N, P 的浓度在南、北港的横向断面上差别很小; 而在大潮期间, 在南港是近岸的浓度高, 而在北港则是深泓中的浓度高; (4)  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  在南、北港的平均浓度相近或南港略高一点, 但  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  在南港的平均浓度明显比北港高, 分别是北港的 14.8 和 4.6 倍。

## 4.3 溶解态无机 N, P 的月通量

1998 年 2 月  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  的月通量分别为 2 648, 168 241, 974.4 和 19 335 t, 其中 75.4% 的  $\text{NO}_3^-$  是通过北港输出的,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  在南、北港的通量是相近的; 1998 年 9 月  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  的月通量分别为 6 281, 905 678, 5 797 和 8 317 t, 有近 75% 的  $\text{NH}_4^+$  和 90% 的  $\text{NO}_2^-$  是通过南港输出的,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  在南、北港的通量是相近的。比较这两个月的通量,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  在洪季的通量远大于枯季, 分别是枯季的 2.37, 5.38, 5.95 倍; 而  $\text{NH}_4^+$  反而比枯季小, 只是枯季的 43%。

## 4.4 溶解态无机 N, P 的年通量

1998 年  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NH}_4^+$  在淡水端的年通量分别为  $497.1 \times 10^4$ ,  $4.155 \times 10^4$ ,  $3.911 \times 10^4$  和  $10.22 \times 10^4$  t。与大通站比较,  $\text{NO}_3^-$  在淡水端的年通量比大通多  $20 \times 10^4$  t,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  的年输出量分别是大通站的 1.8, 2.9, 3.3 倍, 分别增加了  $1.86 \times 10^4$ ,  $2.56 \times 10^4$ ,  $7.12 \times 10^4$  t, 说明从大通到河口淡水端对溶解态无机 N, P 来讲是个源; 1998 年,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  在大通的年通量分别为淡水端的 96.0%, 55.3%, 34.7%, 30.3%; 1998 年溶解态无机 N, P 在淡水端的年通量同 1985~1986 年相比较  $\text{NO}_3^-$  增加了近 1 倍,  $\text{PO}_4^{3-}$  不变,  $\text{NH}_4^+$  降低了 70%,  $\text{NO}_2^-$  增加了 2 倍多。

以上是对 1998 年的观测结果进行分析而得到一些结论。要准确地估算通量是一件很难的事情, 不仅要在河口布置很多站位, 还要长时间地进行观测, 这需要很多经费、时间和人力。因而, 本文对通量的估算还存在一些不足之处, 尤其是对于年通量的估算。

## 参考文献:

- [1] 黄自强, 暨卫东. 长江口水中总磷、有机磷、磷酸盐的变化特征及相互关系[J]. 海洋学报, 1994, 16(1): 51-60.
- [2] 沈志良. 三峡工程对长江口海区营养盐分布变化影响的研究[J]. 海洋与湖沼, 1991, 22(6): 540-546.
- [3] 沈志良, 古堂秀, 谢肖勃. 长江生源要素的输出通量[J]. 海洋科学, 1991, 11(6): 62-69.
- [4] 沈志良. 长江口无机氮控制机制的初步研究[J]. 海洋科学, 1996, 1: 61-62.
- [5] 沈志良. 长江干流营养盐通量的初步研究[J]. 海洋与湖沼, 1997, 28(5): 522-527.
- [6] 王正方, 姚方奎, 阮小正. 长江口营养盐(N, P, Si)分布与变化特征[J]. 海洋与湖沼, 1983, 14(4): 324-332.
- [7] 胡敦欣. 全球变化挑战海洋学[N]. 科学时报, 1999-4-26.
- [8] 蒋岳文, 陈淑梅, 关道明, 等. 辽河口营养要素的化学特性及其入海通量估算[J]. 海洋环境科学, 1995, 14(4): 39-45.
- [9] 陈水土, 阮五崎, 张立平. 九龙江口诸营养要素的化学特性及其入海通量估算[J]. 热带海洋, 1985, 4(4): 16-24.
- [10] 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[J]. 海洋湖沼通报, 1993, 4: 28-35.
- [11] 胡明辉, 杨逸萍, 许清辉. 闽江口的地球化学[A]. 张经. 中国主要河口生物地球化学过程研究——化学物质迁移与环境[M]. 北京: 海洋出版社, 1997. 68-78.

- [12] 王肇鼎, 彭云辉. 珠江口水域的营养要素[A]. 张 经. 中国主要河口生物地球化学过程研究——化学物质迁移与环境[M]. 北京: 海洋出版社, 1997. 16—36.
- [13] 海洋监测规范[S]. 北京: 海洋出版社, 1991.
- [14] 张正斌, 等. 海洋化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1984. 220—243.
- [15] SHI Jun-xian, et al. Yu Guohui, Martin J M, Zhou Jiayi. Biogeochemical Study of the Changjiang Estuary[M]. Beijing: China Ocean Press, 1990. 113—120.
- [16] 上海市海岛资源调查报告[R]. 上海: 上海科学技术出版社, 1996. 88—107.
- [17] EDMOND J M, SPIVACK A, GRANT B C, et al. Chemical dynamics of the Changjiang Estuary[J]. *Continental Shelf Research*, 1985, 4(1/2): 17—36.
- [18] 顾宏堪. 长江口无机氮和磷酸盐的分布及转移[A]. 渤海、黄海、东海海洋化学[M]. 北京: 科学出版社, 1991. 423—424.
- [19] 林以安, 等. 长江口 C, N, P 的生物地球化学变化对悬浮体凝聚降解的影响[A]. 张 经. 中国主要河口生物地球化学过程研究——化学物质迁移与环境[M]. 北京: 海洋出版社, 1997. 133—145.
- [20] 上海城市污水排放—背景文献汇编[Z]. 上海: 华东师范大学出版社, 1985. 263—319.
- [21] 王小平, 等. 大亚湾水域营养盐的分布研究[J]. *海洋湖沼通报*, 1996, 4: 20—27.

## The fluxes of the dissolved inorganic nitrogen and phosphorus at freshwater end-member in the Changjiang Estuary

FU Rui-biao<sup>1</sup>, SHEN Hua-ting<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** In February and September 1998, concentrations of nutrients ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$ ), velocity and direction were continuously observed at freshwater end-member in the Changjiang Estuary. The results are as follows: Spatio-temporal variation of concentrations of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  are very complicated. In February 1998, the fluxes of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  are 168 241, 974.4, 19 335 and 2 648 t, respectively. In September 1998, the fluxes of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  are 905 678, 8 317, 5 797 and 6 281 t, respectively. In 1998, the fluxes of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  are 4 971, 39.11, 102.2 and 41.55 kt, respectively.

**Key words:** Changjiang Estuary; freshwater end-member; dissolved inorganic nitrogen, phosphorus; flux