

# 渤海湾水环境氮、磷营养盐分布特点

秦延文<sup>1</sup>, 孟 伟<sup>1</sup>, 郑丙辉<sup>1</sup>, 雷 坤<sup>1</sup>, 苏一兵<sup>1</sup>, 张 雷<sup>1</sup>

(1. 中国环境科学研究院 河流与海岸带环境研究室, 北京 100012)

**关键词:** 渤海湾; 水体; 柱状沉积物; 氮; 磷; 分布特点

**中图分类号:** P732 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4193(2005)02-0172-05

## 1 引言

渤海是一个半封闭的陆架边缘海, 主要由辽东湾、渤海湾、莱州湾及中央海区组成, 面积为  $7.7 \times 10^4 \text{ km}^2$ , 平均水深  $18 \text{ m}^{[1]}$ . 近些年富含氮、磷营养盐的工农业废水的大量排放使得渤海湾营养盐结构发生了很大变化, 同时导致渤海湾局部海域“赤潮”频繁发生. 营养物质进入水体后, 将会在水与沉积物之间发生迁移, 其中一部分可以与钙、铁或铝络合形成沉淀, 或吸附到矿物颗粒的表面而转移到沉积物中. 近海沉积物可以看作营养物质的“蓄积库”. 沉积物中营养物质的再生, 对水体中营养盐的收支和营养盐循环动力学有着及其重要的作用<sup>[2]</sup>. 目前, 关于渤海氮、磷营养盐的研究主要集中于沉积物中氮、磷形态分析<sup>[3, 4]</sup>, 而将水体与沉积物中氮、磷营养盐分布特点结合在一起的文章所见并不多. 本文以 2003 年 7 月份对天津渤海湾水体、柱状沉积物调查数据为依据, 对渤海湾表层水体、柱状沉积物中的氮、磷营养盐的含量、形态及其分布特点进行了分析, 研究了该海域氮、磷营养元素的地球化学特征及其反映的环境意义.

## 2 样品采集和分析

### 2.1 采样区域

2003 年 7 月 15~19 日, 选定渤海湾  $118^{\circ}20' \text{ E}$

以西的区域, 开展了渤海湾生境的取样和现场调查工作. 水质样品的采集点有 20 个, 分布在  $38^{\circ}36' \sim 39^{\circ}08' \text{ N}$ ,  $117^{\circ}37' \sim 118^{\circ}13' \text{ E}$  海域内; 柱状沉积物的采集点有 8 个, 分别位于  $38^{\circ}36' \sim 38^{\circ}55' \text{ N}$ ,  $117^{\circ}37' \sim 118^{\circ} \text{ E}$  海域内. 水体、沉积物的采样点基本上覆盖了天津渤海湾近岸海域, 具体采样站位见图 1.

### 2.2 样品采集

水样采集之后立即加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化保存,  $0.45 \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤之后, 测定水中的  $\text{NO}_3^- \text{ N}$ ,  $\text{NH}_4^+ \text{ N}$ ,  $\text{NO}_2^- \text{ N}$  和活性  $\text{PO}_4^{3-} \text{ P}$  含量. 柱状沉积物样品采集后, 每隔  $5 \text{ cm}$  分割 1 层, 样品自然风干, 用瓷钵研磨, 过  $2 \text{ mm}$  筛子, 装入已洗净的聚乙烯瓶中待测.

### 2.3 测定方法

水样的  $\text{NO}_3^- \text{ N}$ ,  $\text{NH}_4^+ \text{ N}$ ,  $\text{NO}_2^- \text{ N}$  和活性  $\text{PO}_4^{3-} \text{ P}$  含量的测定方法参照《海洋监测规范 4: 海水分析》; 沉积物样品总氮 (TN) 的测定方法是  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  氧化-紫外分光光度法 (参照水和废水监测分析方法); 总磷 (TP) 的测定采用  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  氧化-磷钼兰比色法 (参照水和废水监测分析方法); 沉积物中 IP 的测定方法是室温下  $1 \text{ mol/dm}^3$  盐酸提取 24 h 之后用磷钼兰光度法测定<sup>[5]</sup>, 沉积物中 OP 含量是 TP 与 IP 之差.

收稿日期: 2004-06-14; 修订日期: 2004-10-27.

资助项目:“863”项目“渤海湾生境退化的诊断技术研究”(2002AA648010);“973”项目:河口-近海环境污染调控对策及生态系统变异的趋势预测(2002CB412409).

作者简介:秦延文(1973-),女,山东省青岛市人,理学博士,从事河流与海岸带污染物生物地球化学过程的研究. E-mail: wityqin@hotmail.com

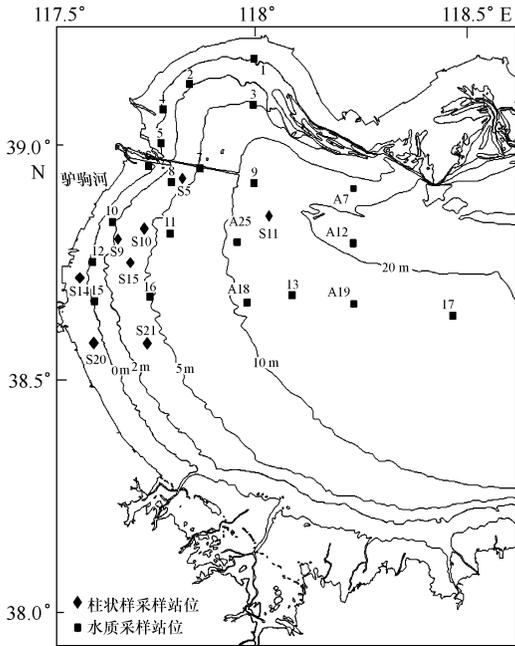


图1 渤海湾水体、底质采样站位

## 3 结果与讨论

### 3.1 水体

图2为天津渤海湾大面站所测的表层海水中的 $\text{NO}_x\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 以及活性 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的含量分布。溶解态无机氮(DIN)的含量为 $\text{NO}_x\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 三者之和。3种DIN中,以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为主,平均含量为 $0.17\text{ mg/dm}^3$ ,占DIN的58%;其次是 $\text{NH}_4\text{-N}$ ,占DIN的31%;含量最少的是无机氮的中间产物 $\text{NO}_2\text{-N}$ ,约占DIN的11%。以国家海水水质标准(GB3097-1997)以及天津近岸海域环境功能区划分区标准来评价DIN和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的含量水平。本次调查的20个站位中,有7个站位属于第一类环境功能区,分别是4,16,A7,A12,A18,A19,A25。第一类环境功能区水质标准是一类,本次监测结果中DIN超标率为43%, $\text{PO}_4\text{-P}$ 超标率为15%。位于第二类环境功能区的有1,3,10,12,13,15,11共7个站位,DIN超标率为15%, $\text{PO}_4\text{-P}$ 均符合标准。位于第三类环境功能区的有2,5,8三个站位,DIN超标率为33%, $\text{PO}_4\text{-P}$ 均符合标准。6,7,9三个站位位于大沽口海域,属于第四类环境功能区,该功能区主要用于港口、航道、排洪和排污,本次测定的DIN超标率为33%, $\text{PO}_4\text{-P}$ 符合标准。综上所述,渤海湾天津海域水体DIN污染较重,尤其是位于第一类环境功能区的站位,该功能区是渔业水产增殖区,DIN超标率竟高达43%,水产养殖废水的排放可能是导致水体DIN超标严重的主要

原因。

从图2可以看出渤海湾水质中氮、磷营养盐含量的空间分布趋势极为近似。它们的共同特点是:高值区主要集中于天津南、北排污河口附近,次高值区则集中在独流减河入海口附近海域。同时整体上是沿岸近海向渤海湾外部逐渐降低。图3则是相应站位表层海水中叶绿素a含量的变化趋势。叶绿素a含量在 $3.16\sim 20.6\text{ }\mu\text{g/dm}^3$ 范围之内,平均为 $6.86\text{ }\mu\text{g/dm}^3$ 。叶绿素a在某种程度上可以作为该海域初级生产力的象征。叶绿素a的含量变化与该海域氮、磷营养盐的含量水平密切相关,这一点从叶绿素a与氮、磷营养盐含量的分布趋势图上可以看出(图2,3)。相关分析也表明:叶绿素a含量与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量显著相关( $r=0.53$ ),与 $\text{PO}_4\text{-P}$ 有相关( $r=0.34$ )。

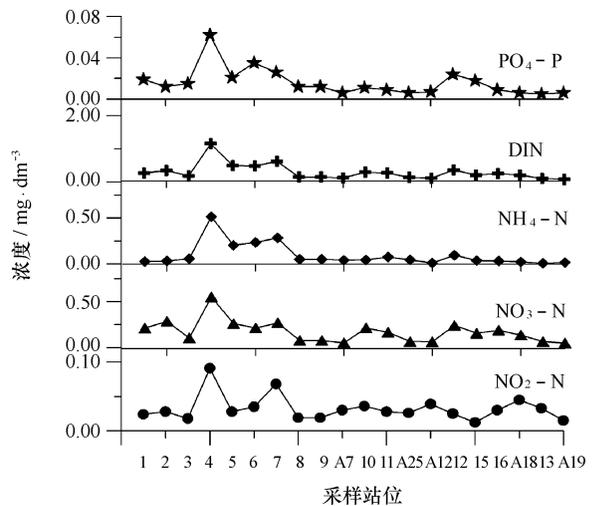


图2 渤海湾水体中氮、磷营养盐含量的空间分布

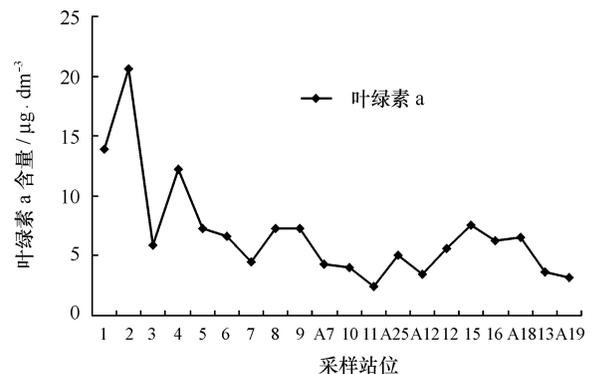


图3 渤海湾大面站表层水体中叶绿素a含量的变化趋势

### 3.2 沉积物

#### 3.2.1 总氮

渤海湾沉积物中TN在 $0.69\sim 2.77\text{ mg/g}$ 范

围内, 平均值为  $1.87 \text{ mg/g}$ , 其空间分布趋势见图 4. 从图中看出, 渤海湾沉积物中 TN, TP 含量的空间分布趋势近似, 高值点位于近岸海域, 如 S5, S20, S21; 远离海岸的海域沉积物中总氮含量较低, 这说明近岸人类活动的加剧对近岸沉积物氮、磷营养元素的累积起着重要作用. 与水体中氮营养盐含量的空间分布趋势相对照, 可以发现渤海湾沉积物中总氮含量与水体中 DIN 含量的空间变化趋势近似, 均表现为近岸海域含量高, 远离海岸的海湾中部含量低. 这表明由陆源输入进入水体中的氮营养盐大多附着在颗粒物上而转移到近岸海域沉积物中. 图 5 是 S10 站位柱状沉积物总氮的垂直分布趋势图. 从图中看出, 总氮含量随深度逐渐增大, 在 30 cm 处达到最大值, 较 10 cm 处增大了 4 倍, 表明氮的矿化成岩作用非常活跃<sup>[6]</sup>.

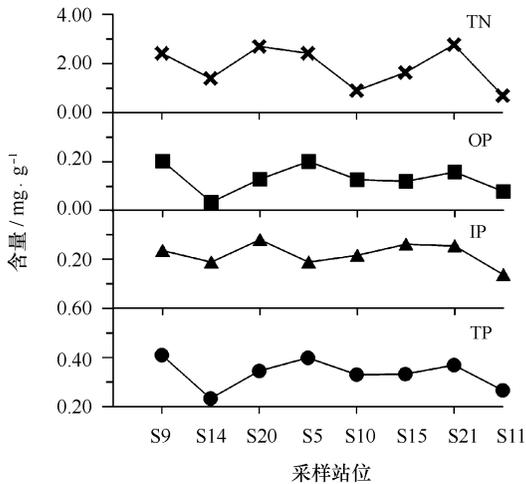


图 4 天津渤海湾沉积物中总氮、总磷、无机磷以及有机磷含量的空间分布

### 3.2.2 总磷及磷形态

参照 Aspila<sup>[5]</sup> 的方法, 我们对天津渤海湾沉积物进行了总磷 (TP) 及磷形态的分析, 分别得到了总磷 (TP)、无机磷 (IP)、有机磷 (OP) 的含量. 首先, 本次测定的 TP 含量范围是  $0.233 \sim 0.410 \text{ mg/g}$ , 平均为  $0.336 \text{ mg/g}$ . 与渤海沉积物相比 (平均值为  $0.52 \text{ mg/g}$ <sup>[2]</sup>), 天津渤海湾沉积物的 TP 含量相对较低. 刘素美 1998 年研究辽东湾、黄河口等渤海沉积物总磷时指出<sup>[2]</sup>, 辽东湾、黄河口沉积物总磷含量较高. 有研究表明黄河入海带来了丰富的磷酸盐, 导致黄河口以及附近海域沉积物中具有高含量的磷酸盐<sup>[7]</sup>.

IP 在 TP 中所占的平均百分比为 63%, 说明天

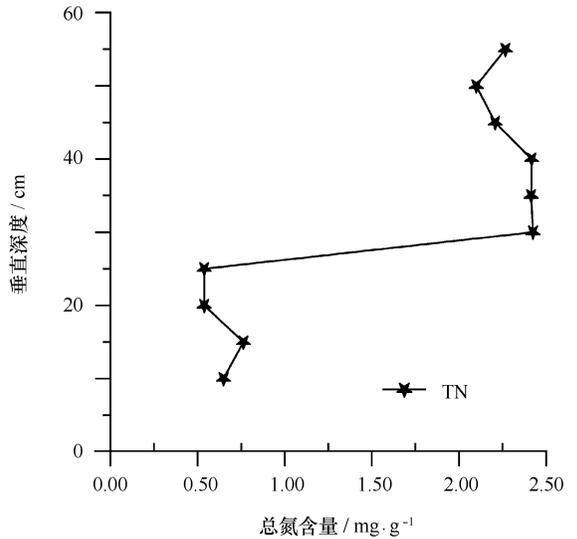


图 5 天津渤海湾 S10 点柱状沉积物总氮含量的垂直分布

津渤海湾沉积物中的 IP 含量略高于 OP. 刘素美<sup>[2]</sup> 的研究结果表明渤海沉积物中 IP 占到 TP 的 75% ~ 98%, 这表明天津渤海湾的沉积物中 IP 在 TP 中所占的比例较渤海沉积物中有所降低. 由于渤海湾受天津等城市污水排放的影响, 沉积物中 OP 的比例大大加强; 而渤海由于黄河等河流输入大量无机磷酸盐的影响, 其沉积物中 IP 的比例增大.

从图 4 可以看出 3 种形态磷含量的空间分布趋势. 首先, IP, OP 在 TP 中所占的比例出现一定的空间分布规律, 即近岸海域中 OP 在 TP 中所占的比例相对较高, 如紧邻天津市南排污河的 S5 点, OP/TP 甚至达到了 50%; 而离岸较远的站点 OP/TP 则呈下降趋势, 如 S11 点, OP/TP 仅为 30%. 这说明, 沉积物中的 OP 主要来自陆源输入, 渤海湾近岸海域有机磷污染较为严重, 因此体现在沉积物中就表现为近岸沉积物中有机磷含量比其他海域沉积物较高. 其次, 3 种形态的磷的空间分布趋势近似, 即均表现为近岸含量高, 远岸含量低, 这说明由河流入海的磷大多附着在悬浮颗粒物上, 并随着悬浮颗粒物的沉降而转移到近岸沉积物中. 渤海湾氮、磷污染主要来源于农田化肥的流失与海水养殖废水的排放, 进入海洋的氮、磷大部分转移到近岸沉积物中, 导致近岸沉积物成为氮、磷生源物质的蓄积库.

图 6 为 S10 点柱状沉积物总磷、无机磷、有机磷的垂直分布趋势图. 总磷、有机磷含量均随深度出现先升高后下降的趋势, 而无机磷含量基本上随深度而下降. 其中, 从最初的 10 cm 处到最终的 55 cm 处, OP 下降趋势较 IP 大, OP 含量平均下降了 30%, IP

含量仅下降了 14%。这表明了沉积物中的有机磷通过降解作用向沉积物中的间隙水释放可溶性磷,而且这种降解作用随深度加大而加强<sup>[7]</sup>。而沉积物中的无机磷主要包括易溶性和弱吸附态磷,铁、铝结合磷,自生磷灰石,碎屑磷灰石等<sup>[9]</sup>,其中,铁结合磷由于是由共价键相结合,因此相对是不稳定的<sup>[9]</sup>;碎屑

磷灰石与自生磷灰石属于类似晶格键相结合的固着态磷,因此是较为稳定的<sup>[9]</sup>。周怀阳等人<sup>[10]</sup>研究发现:铁结合态磷随深度增加,含量呈逐渐减少的趋势;而生磷灰石和碎屑磷灰石随着深度增加,含量逐渐增加。因此结合这两种变化趋势,IP 含量随深度增加而减少的趋势较 OP 小。

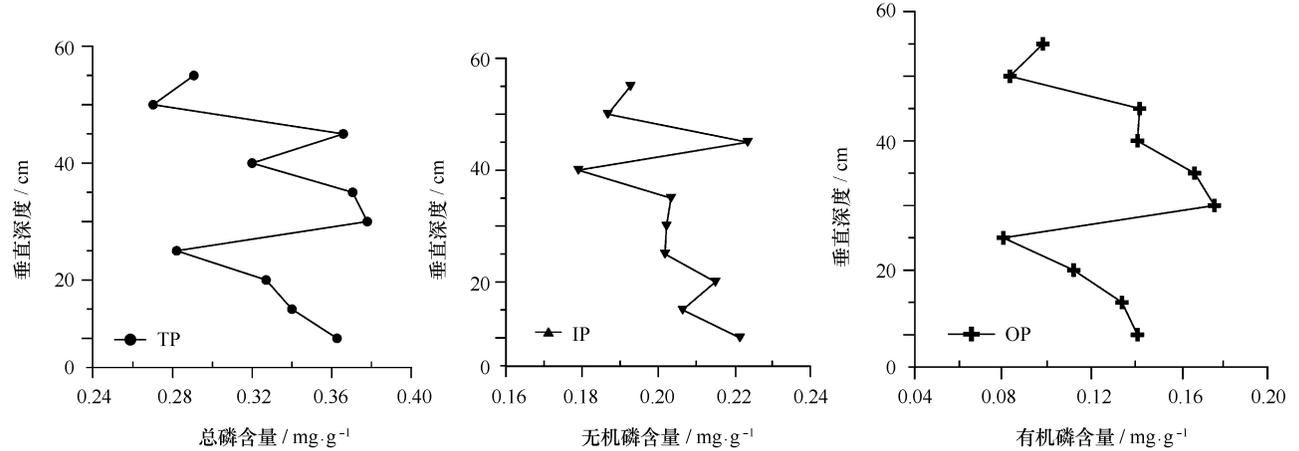


图6 天津渤海湾 S10 点柱状沉积物总磷、无机磷与有机磷含量的垂直分布

## 4 结语

总体上看,天津渤海湾海域水体中氮营养盐污染较为严重,尤其是位于第一类环境功能区的站位, DIN 超标率达到了 43%。水体中无机氮与活性磷酸盐含量的空间分布规律近似,即从沿岸近海向渤海湾外部营养盐含量逐渐降低。渤海湾沉积物总氮含量较高,空间分布趋势与水体中无机氮近似,说明氮的迁移性较差。受氮的矿化成岩作用的影响,柱状沉

积物中总氮含量随深度而呈现加大趋势。天津渤海湾沉积物中的磷以 IP 形态为主,近岸海域中 OP 在 TP 中所占的比例相对较高,而离岸较远的站点 OP 所占比例有所下降,说明近岸海域受陆源输入等人为干扰的影响,含有机磷化合物的有机污染较为严重。沉积物中的有机磷通过降解作用向沉积物中的间隙水释放可溶性磷,因此有机磷的垂向变化规律是随深度加大而减少。

## 参考文献:

- [1] 李淑媛, 苗丰民, 刘国贤, 等. 渤海底质重金属环境背景值初步研究[J]. 海洋学报, 1995, 17(2): 78—85.
- [2] 刘素美. 黄、渤海沉积物-水界面营养盐的交换及其质量平衡[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2001 年.
- [3] 冯强, 刘素美, 张经, 黄. 渤海区沉积物中磷的分布[J]. 海洋环境科学, 2001, 20(2): 24—41.
- [4] 董方, 刘素美, 张经. 北黄海与渤海沉积物中磷形态的分布特征[J]. 海洋环境科学, 2001, 20(2): 18—23.
- [5] ASPILA K I, AGEMIAN H, CHAU A S Y. A semi automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments [J]. Analyst, 1976, 101: 187—197.
- [6] 马红波, 宋金明, 吕晓霞. 渤海南部海域柱状沉积物中氮的形态与有机碳的分解[J]. 海洋学报, 2002, 24(5): 64—70.
- [7] LIU, Su mei, ZHANG Jing, LI Dao ji. Phosphorus cycling in sediments of the Bohai and Yellow Seas[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2004, 59: 209—218.
- [8] JENSON H S, MORTENSEN P B, ANDERSEN F, et al. Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark [J]. Limnol Oceanogr, 1995, 40(5): 908—917.
- [9] 翁焕新. 河流沉积物中的磷的结合状态及其环境地球化学意义[J]. 科学通报, 1993, 38(13): 1 219—1 222.
- [10] 周怀阳, 郑丽波, 王怀照, 等. 花鸟山外海域几种形态磷在柱状沉积物中的分布及环境意义[J]. 东海海洋, 2000, 18(4): 9—15.

## Distribution features of nitrogen and phosphorus in aquatic environments of the Bohai Gulf

QIN Yan wen<sup>1</sup>, MENG Wei<sup>1</sup>, ZHENG Bing hui<sup>1</sup>, LEI Kun<sup>1</sup>, SU Yi bing<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> River and Coastal Environment Research Center, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**Key words:** Bohai Gulf; waters; core sediments; nitrogen; phosphorus; distribution features