



我国近海海洋综合调查与评价专项 成果
“十二五”国家重点图书出版规划项目

BEIBUWAN HAIYANG
KEXUE YANJIU LUNWENJI

北部湾海洋科学 研究论文集 (第4辑)

—— 海洋化学专辑

郑爱榕 陈 敏 主编



 海洋出版社

北部湾海洋科学研究论文集

(第4辑)

——海洋化学专辑

郑爱榕 陈 敏 主编

海洋出版社

2013年·北京

图书在版编目(CIP)数据

北部湾海洋科学研究论文集. 第4辑, 海洋化学专辑/郑爱榕, 陈敏主编. —北京: 海洋出版社, 2013. 12

ISBN 978-7-5027-8771-4

I. ①北… II. ①郑… ②陈… III. ①北部湾-海洋学-文集②北部湾-海洋化学-文集
IV. ①P722.7-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 318560 号

责任编辑:王 溪

责任印制:赵麟苏

海洋出版社 出版发行

<http://www.oceanpress.com.cn>

(100081 北京市海淀区大慧寺路8号)

北京华正印刷有限公司印刷 新华书店北京发行所经销

2013年12月第1版 2013年12月第1次印刷

开本: 889mm × 1194mm 1/16 印张: 13.25

字数: 305千字 定价: 55.00元

发行部: 62147016 邮购部: 68038093 总编室: 62114335

海洋版图书印、装错误可随时退换

目次

铁山港及其邻近海域各种溶解态氮的研究	吴敏兰等(1)
开阔海域水体中痕量多环芳烃的 SPE - GC - MS 联用分析	刘晓艳等(15)
春季北部湾北部海域初级生产力的分布及其影响因素	许新雨等(23)
北部湾总磷含量的分布特征与季节变化	陈 丁等(35)
北部湾亚硝酸盐含量分布特征与季节变化研究	王春卉等(43)
北部湾悬浮颗粒物的含量与分布特征	杨惠灵等(59)
北部湾夏季海水中硝酸盐($\text{NO}_3^- - \text{N}$)含量的分布特征及其成因研究	姜双城等(73)
北部湾溶解氧的季节变化及其影响因素	胡王江等(81)
北部湾气溶胶中总悬浮颗粒物和总碳的时空分布特征	余翔翔等(89)
北部湾活性磷酸盐含量的分布特征与季节变化	陈 丁等(103)
北部湾活性硅酸盐分布特征与季节变化	郑敏芳等(115)
北部湾海域总溶解无机氮含量分布特征与季节变化的初步研究	刘春兰等(125)
北部湾海域总氮含量分布特征与季节变化的初步研究	刘春兰等(137)
北部湾海域水体质量评价	郑雪红等(149)
北部湾海水中总有机碳的时空分布特征及其影响因素	易月圆等(157)
北部湾海水碱度的季节变化及其水文学意义	何文涛等(170)
北部湾沉积物质量评价	郑雪红等(180)
北部湾北部海域各种溶解态氮的含量与分布特征	吴敏兰等(185)
北部湾铵盐含量的分布特征与季节变化	郑立东等(196)

铁山港及其邻近海域各种溶解态氮的研究

吴敏兰¹, 郑爱榕^{1*}, 方仔铭¹, 吴烨飞², 安明梅³, 马春宇¹, 吴琴琴¹

(1. 厦门大学海洋与地球学院, 福建 厦门 361005; 2. 福建省海洋环境与渔业资源监测中心, 福建 福州 350000; 3. 海南省海洋环境与渔业资源监测中心, 海南 海口 325000)

摘要:根据铁山港及其邻近海域 2010 年 4 月和 8 月的调查资料, 分析了该调查海域表底层海水中各种氮的含量、分布和结构特征及其与环境因子的关系。各种溶解态氮的高值主要出现在沿岸海域, 且向外海浓度逐渐降低。研究表明, 春夏两季铁山港及其邻近海域海水中溶解无机氮(DIN)的主要形态为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, 所占比例超过 50%, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 次之, 约占 30% 左右, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 最低。总氮中以溶解态氮(TDN)为主, 超过 80%, 而 TDN 以溶解有机氮(DON)为主, 超过 70%。春季 DIN 含量高于夏季, 主要与生物活动过程有关。春季 P 为营养盐限制因子, 夏季得到陆源径流的补充, 限制状况消失。DIN 的含量和分布主要受生物活动过程、营养盐再生和陆源径流、污水排放影响。

关键词:溶解氮; 营养盐结构; 分布; 铁山港

中图分类号: P734.2

文献标识码: A

氮是生物体中蛋白质、核酸、光合色素等有机分子的重要组成元素, 是海洋生物生长所必需的营养元素, 也是许多海域初级生产力和碳输出的主要限制因子^[1]。由于 N 参与了生命活动的整个过程, 因此其存在形态和分布不仅受生物活动制约, 而且与化学、地质和水文因素密切相关, 时空分布差异明显。蓝文陆等人近几年对铁山港进行的营养盐变化特征研究结果表明, 2003—2010 年间铁山港营养盐浓度呈现出先增加后回落的趋势^[2]。本文根据 2010 年 4 月和 8 月对铁山港及其邻近海域的调查资料, 分析了该海域各种形态氮的含量、分布和结构特征及其与环境因子的关系, 旨在了解该海域的生态环境状况和为该海域的生态系统健康评价提供基础数据。

1 研究区域与分析方法

本文研究的铁山港及其邻近海域位于北部湾湾顶东侧, 地处广西壮族自治区合浦县铁山港区东南, 雷州半岛以西。该海域北面为铁山港; 东临广东省所辖的安浦港; 西面为广西壮族自治区合浦县所辖营盘镇邻近海域, 是著名的“南珠”养殖区; 南面为北部湾东部海域(详见图 1)。

基金项目: 国家海洋公益性科研专项 200905019-6 和 201005012。

作者简介: 吴敏兰, 厦门大学海洋与地球学院 2011 级硕士研究生。

* 通讯作者: arzheng@xmu.edu.cn。

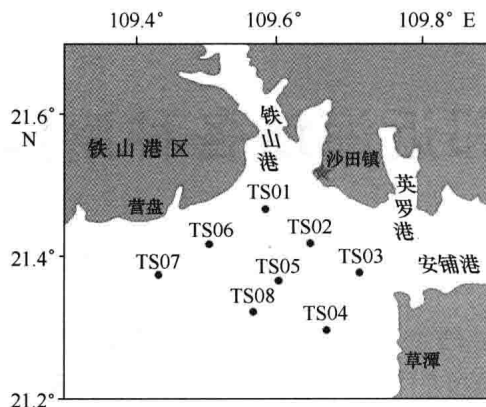


图1 铁山港及其邻近海域地理位置和采样站位

研究海域内的铁山港是一个三面为陆地环抱、湾口朝南、狭长的喇叭状海湾,口门宽 32 km,海湾面积 340 km²,滩涂面积约 26 万亩^①。铁山港是广西六大海湾中径流影响相对较小的海湾,没有大、中河流入海,在湾顶、湾中和湾口分别有公馆河、白沙河和铁山港河流入,但年均流量都较小^[3]。

安铺港位于广东省雷州半岛西北部,西北邻粤桂共属的英罗港,西北与北部湾相通。安铺湾湾口朝西,湾口在遂溪县角头沙与廉江县龙头沙之间。口宽 12.5 km,纵深 12.6 km。安铺湾纳水河流有九州江、杨柑河、卖皂河等,其中九洲河最大,年平均流量 55.1 m³/s^[4]。

铁山港典型生态区海域环境和生态环境的调查分别于春季(2010 年 4 月 28 日至 4 月 29 日)和夏季(2010 年 8 月 3 日至 2010 年 8 月 4 日)进行,调查区域范围为 21°27′55.5″—21°17′48.1″ N, 109°26′06.2″—109°42′56.6″ E。调查断面 3 条,站位 8 个,站位分布如图 1 所示。调查项目包括水体常规调查、水体营养盐调查和海域沉积物调查。水体常规调查项目为水温(T)、盐度(S)、溶解氧(DO)、pH、总碱度(Alk)、透明度、悬浮颗粒物(SS)。水体营养盐调查项目为总有机碳、溶解有机碳、亚硝酸盐、硝酸盐、铵盐、溶解态氮、溶解态磷、活性磷酸盐、硅酸盐、总氮、总磷。各项调查的检测方法按照《海洋调查规范》^[5]进行。

海水温度和盐度由温盐深仪(CTD)现场直接测定。水样的采集用卡盖横式采水器。用于营养盐氮、磷和硅测定的水样用经酸处理的 0.45 μm 醋酸纤维微孔滤膜现场过滤,滤液装于 330 mL 聚丙烯塑料瓶中,测氮的滤液中加入 1.5 mL 氯仿固定水样,测磷和硅的滤液中加入 1.0 mL HgCl_2 固定水样,于 -20°C 冷冻保存。测定总氮、总磷的水样直接于 -20°C 冷冻保存。水样运回实验室解冻后立即进行各种形态氮、磷和硅的测定。所有调查要素的测定方法均依据《海洋调查规范》进行。 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度之和为溶解态无机氮(DIN),溶解态氮(TDN)的测定是将过滤水样用过硫酸钾氧化,再用铋镉还原法测定,TDN 减去 DIN 为溶解态有机氮(DON)。总氮(TN)的测定是将未过滤水样用过硫酸钾氧化,再用铋镉还原法测定,TN 减去 TDN 为颗粒氮(PN)。2010 年春夏两季铁山港及其邻近海域海水中各种形态氮的调查结果见表 1。

① 亩为非法定单位,1 亩 = 1/15 公顷,全书同。

表 1 2010 年春季夏季铁山港及其邻近海域海水中各种溶解态氮的均值和含量范围

氮的形态	层次	春季		夏季	
		含量范围($\mu\text{mol/L}$)	平均值 $\pm$ 标准偏差	含量范围($\mu\text{mol/L}$)	平均值 $\pm$ 标准偏差
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	表层	0.286 ~ 2.357	1.22 ± 0.74	0.068 ~ 1.026	0.32 ± 0.33
	底层	0.786 ~ 5.571	1.43 ± 0.86	0.141 ~ 3.074	0.78 ± 0.98
	全部测点	0.286 ~ 5.571	1.33 ± 0.78	0.068 ~ 3.074	0.74 ± 0.56
$\text{NO}_2^- - \text{N}$	表层	未检出 ~ 0.286	0.07 ± 0.10	0.052 ~ 0.295	0.13 ± 0.09
	底层	未检出 ~ 0.214	0.08 ± 0.09	0.072 ~ 0.224	0.13 ± 0.05
	全部测点	未检出 ~ 0.286	0.08 ± 0.09	0.052 ~ 0.295	0.13 ± 0.07
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	表层	未检出 ~ 2.571	0.87 ± 0.95	0.071 ~ 2.212	0.66 ± 0.72
	底层	未检出 ~ 2.286	0.64 ± 0.83	0.043 ~ 1.714	0.31 ± 0.57
	全部测点	未检出 ~ 2.571	0.75 ± 0.87	0.043 ~ 2.212	0.65 ± 0.49
DIN	表层	0.286 ~ 5.214	2.16 ± 1.70	0.301 ~ 2.570	1.13 ± 0.81
	底层	0.786 ~ 5.571	2.15 ± 1.74	0.321 ~ 3.354	1.22 ± 1.22
	全部测点	0.286 ~ 5.571	2.16 ± 1.66	0.301 ~ 3.354	1.18 ± 1.00
DON	表层	3.056 ~ 12.715	9.43 ± 3.06	12.287 ~ 20.106	16.04 ± 2.96
	底层	3.684 ~ 11.391	8.04 ± 2.28	7.290 ~ 21.301	13.92 ± 4.09
	全部测点	3.056 ~ 12.715	8.73 ± 2.70	7.290 ~ 21.301	14.98 ± 3.62
TDN	表层	8.270 ~ 15.024	11.59 ± 2.67	13.301 ~ 21.790	17.18 ± 3.10
	底层	8.096 ~ 12.676	10.19 ± 1.37	7.907 ~ 21.757	15.14 ± 4.37
	全部测点	8.096 ~ 15.024	10.89 ± 2.17	7.907 ~ 21.790	16.16 ± 3.80
TN	表层	9.547 ~ 17.143	12.85 ± 2.96	14.499 ~ 36.139	22.29 ± 7.05
	底层	9.199 ~ 16.738	11.92 ± 2.36	11.037 ~ 22.423	18.51 ± 3.68
	全部测点	9.199 ~ 17.143	12.38 ± 2.63	11.037 ~ 36.139	20.40 ± 5.77

2 结果与讨论

2.1 总溶解态氮(TDN)分布

2010年春季,铁山港及其邻近海域表层海水TDN浓度均值为 $(11.59 \pm 2.67) \mu\text{mol/L}$,低于夏季表层海水[均值 $(17.18 \pm 3.10) \mu\text{mol/L}$],这主要与陆源径流输入营养盐有关;春季底层海水TDN浓度均值为 $(10.19 \pm 1.37) \mu\text{mol/L}$,同样低于夏季底层海水[均值 $(15.14 \pm 4.37) \mu\text{mol/L}$]。

由图2可知,春季表层海水TDN的高值区在铁山港湾口至营盘一带,向草潭方向逐渐降低;底层海水的TDN最高值出现在调查海域中部,可能是受沉积物间隙水上覆和营养盐再矿化的影响,浮游植物吸收营养盐并转化成有机物质,而TDN的主要组分为DON。DON的主要来自浮游植物的分泌作用、生物排出的粪便及分解作用释放到水体中,此外,大气沉降和陆地径流也是DON的来源之一。夏季该海域的盐度明显低于春季,受到陆地径流的影响,高值区主要位于铁山港至安铺港沿岸海域,靠外海处也出现次高值;底层海水的TDN高值区同样出

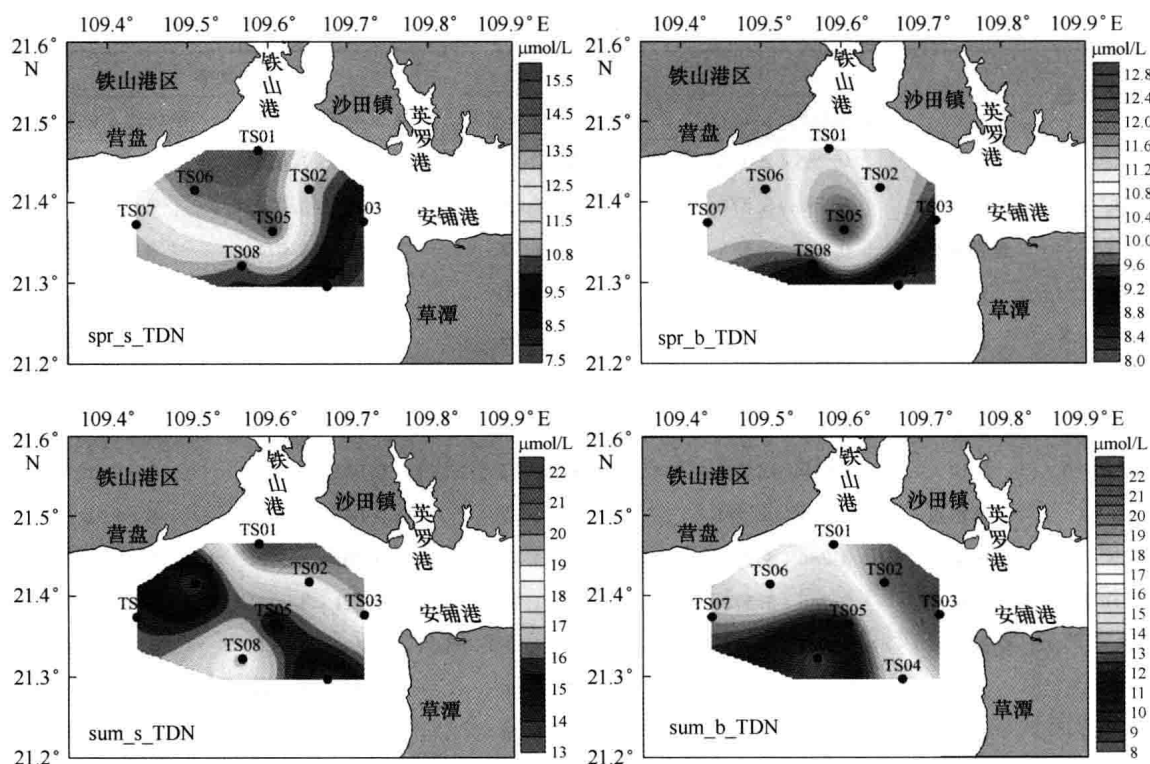


图2 铁山港及其邻近海域春季和夏季表层和底层 TDN 含量的平面分布

现在铁山港至安铺港沿岸海域,向外海处逐渐降低,说明该区域生物活动比较频繁。总体而言,春季 TDN 来自西面的铁山港及营盘沿岸径流输入,夏季来自安铺港及铁山港沿岸陆源径流。

2.2 总溶解态无机氮(DIN)含量与分布

2010 年春季,铁山港及其邻近海域表层海水 DIN 浓度均值为 $(2.16 \pm 1.70) \mu\text{mol/L}$, 高于夏季表层海水[均值 $(1.13 \pm 0.81) \mu\text{mol/L}$], 夏季浮游植物活动旺盛,吸收更多的营养盐,说明此时生物活动的消耗对 DIN 含量的影响大于陆源径流的输入;春季底层海水 DIN 浓度均值为 $(2.15 \pm 1.74) \mu\text{mol/L}$, 同样高于夏季底层海水[均值 $(1.22 \pm 1.22) \mu\text{mol/L}$], 详见表 1。由图 3 可知,春季表层海水 DIN 的高值区在安铺港湾口处,次高值在铁山港湾口,向外海方向逐渐降低;底层海水的 DIN 的分布特征与表层相似。夏季最高值位于安铺港湾口处,铁山港至营盘沿岸海域出现次高值,这与营盘养殖区会输入氮含量较高的水有关;底层海水的 DIN 高值区出现在铁山港湾口处海域,向外海逐渐降低。可见,DIN 的含量分布特征主要是受陆源径流和近岸污水输入的影响。春夏季底层海水的 DIN 含量均略高于表层海水,这可能与沉积物间隙水上覆及营养盐再矿化有关。春夏两季均有部分站点由于浮游植物的生长消耗导致 DIN 的含量低于 $1 \mu\text{mol/L}$, 即浮游植物生长所需的无机氮阈值^[6]。总体而言,春夏季 DIN 主要来自安铺港附近排污口的污水排放和陆源径流及营盘养殖区,其中夏季底层 DIN 的主要来源可能是沙田镇市政污水的排放。

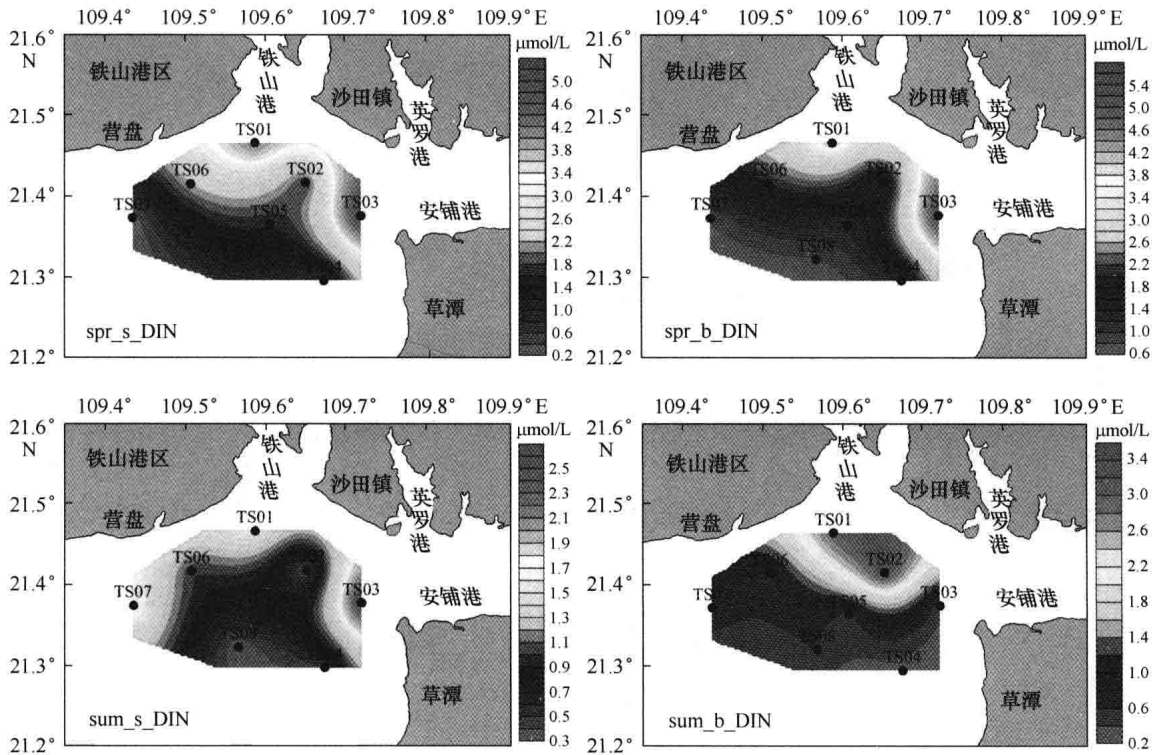


图3 铁山港及其邻近海域春季和夏季表层和底层 DIN 含量的平面分布

2.3 三种形态溶解无机氮的含量与分布

2.3.1 铵盐 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)

2010年春季,铁山港及其邻近海域表层海水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度均值为 $(1.22 \pm 0.74) \mu\text{mol/L}$, 高于夏季表层海水[均值 $(0.34 \pm 0.33) \mu\text{mol/L}$], 主要是夏季浮游植物生长较春季时旺盛, 吸收更多的营养盐; 春季底层海水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度均值为 $(1.43 \pm 0.86) \mu\text{mol/L}$, 同样高于夏季底层海水[均值 $(0.78 \pm 0.98) \mu\text{mol/L}$], 详见表1。由图4可知, 春季表底层海水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的分布特征与春季 DIN 分布十分相似, 这与春季水体铵盐占 DIN 的 70% (表2) 是相符合的。夏季表层最高值位于营盘附近的站位, 调查海域中部出现次高值; 底层海水的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 高值区出现在铁山港湾口至英罗港湾口之间的海域, 向外海逐渐降低。春夏季底层海水的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量均高于表层海水。夏季铵盐在表层水营盘附近的高值应该与该区域的南珠养殖基地有关, 因为珍珠类养殖需投放大量饵料, 且有较多的由贝类产生的粪便, 而有机物会被细菌所分解, 当转化不完全时是以氨为主要存在形式^[7], 同时贝类会通过过滤水体中的浮游植物和有机颗粒而摄食, 它的摄食压力会影响浮游植物的繁殖, 进而减少浮游植物对营养盐的吸收^[8]。因此, 春季海水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 主要来自安铺港和铁山港的市政污水排放和陆源输入, 夏季表层以营盘附近的养殖区的来源为主, 底层主要是来自沙田镇市政污水的排放。

2.3.2 亚硝酸盐 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$)

2010年春季,铁山港及其邻近海域表层海水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度均值为 $(0.07 \pm 0.10) \mu\text{mol/L}$, 低于夏季表层海水[均值 $(0.13 \pm 0.09) \mu\text{mol/L}$]; 春季底层海水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度均值为 $(0.08 \pm$

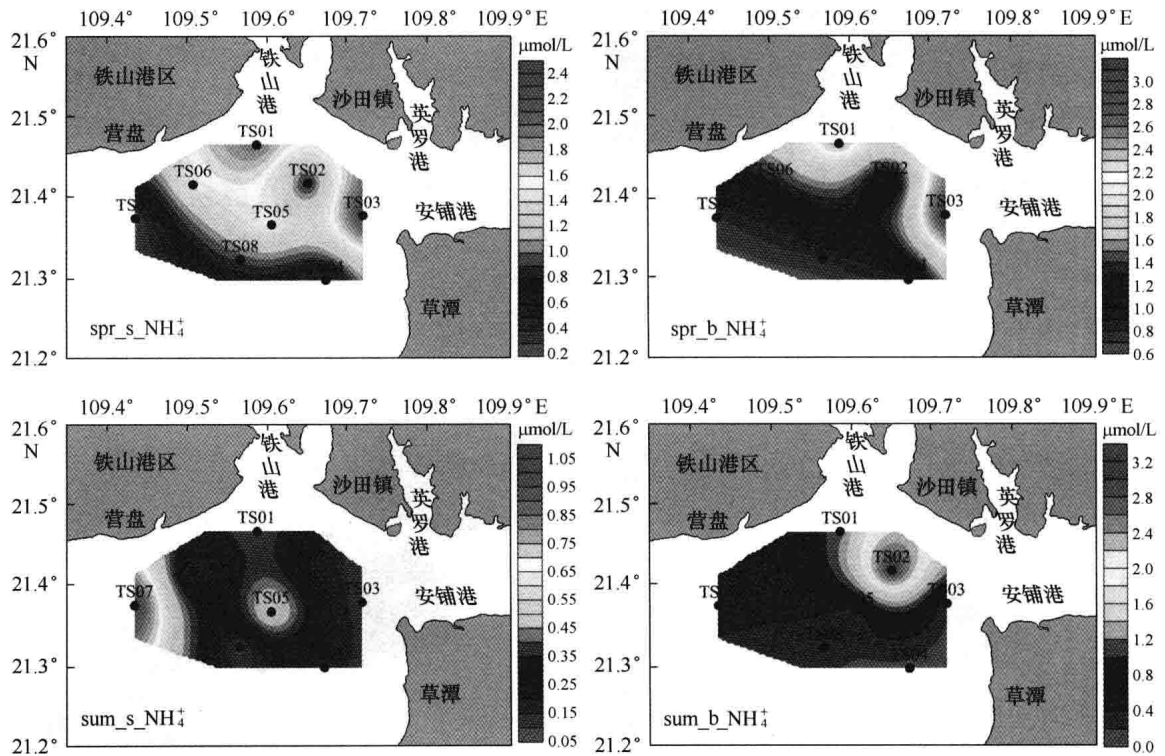


图4 铁山港及其邻近海域春季和夏季表层和底层 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量的平面分布图

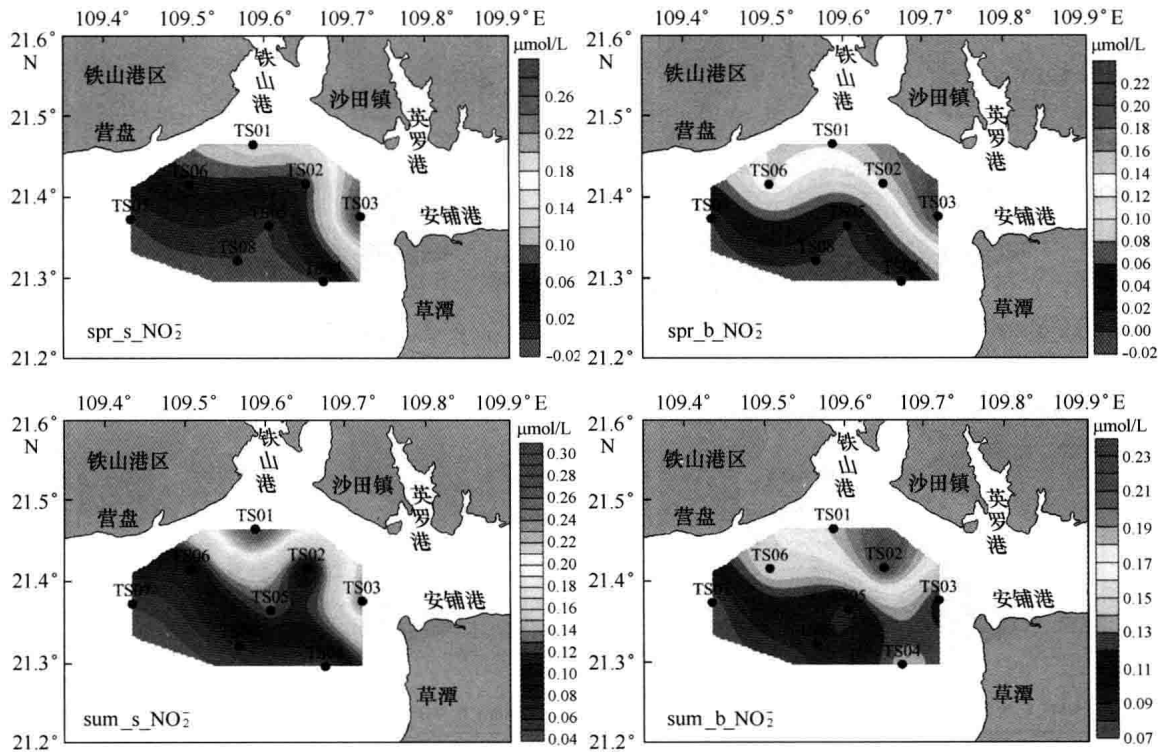
$0.09 \mu\text{mol/L}$, 同样低于夏季底层海水[均值(0.13 ± 0.05) $\mu\text{mol/L}$], 详见表1。春季表底层的海水均有部分站位的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量低于检测限, 可能是由于春季陆源径流小, 补充量低于生物消耗量。由图5可知, 春季表底层海水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的分布特征与春季 DIN 分布相似; 底层海水的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量略高于表层。夏季最高值位于铁山港湾口处, 安铺港湾口出现较高值; 底层海水的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的分布与 DIN 一致。总体而言, 春季 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 主要是来自安铺港陆源输入, 而夏季则以铁山港的陆源输入和市政污水排放为主, 部分来自安铺港。

2.3.3 硝酸盐($\text{NO}_3^- - \text{N}$)

2010年春季, 铁山港及其邻近海域表层海水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度均值为(0.87 ± 0.95) $\mu\text{mol/L}$, 高于夏季表层海水[均值(0.66 ± 0.72) $\mu\text{mol/L}$], 主要是夏季浮游植物的生长较春季旺盛, 吸收更多的营养盐; 春季底层海水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度均值为(0.64 ± 0.83) $\mu\text{mol/L}$, 同样高于夏季底层海水[均值(0.31 ± 0.57) $\mu\text{mol/L}$], 详见表1。春季表底层的海水均有部分站位的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量低于检测限, 主要是由于春季陆源补充低于生物消耗速度。由图6可知, 春季表底层海水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的分布特征均与 DIN 分布相似。夏季表层海水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 最高值位于安铺港湾口处, 铁山港至营盘沿岸海域出现次高值; 底层海水的高值区出现在铁山港湾口, 向外海逐渐降低。春季 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 主要来自安铺港和铁山港的陆源输入和污水排放, 夏季表层中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 主要来自安铺港, 底层主要来自铁山港。

2.4 各种形态氮的浓度比例及其相关性

春季 TDN/TN 的均值为 $88.4\% \pm 6.9\%$, 夏季则为 $80.8\% \pm 13.5\%$, 可见, TN 的主要形态

图5 铁山港及其邻近海域春季和夏季表层和底层 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量的平面分布

为溶解态。春季 DIN 与 TDN 比值均值为 $20.6\% \pm 18.0\%$, DIN/TN 均值为 $18.2\% \pm 16.1\%$ 。夏季 DIN 与 TDN 比值均值为 $7.2\% \pm 5.3\%$, DIN/TN 均值为 $6.0\% \pm 4.8\%$ (见表2)。显然, 春夏两季, 铁山港及其邻近海域的海水中 TDN 的主要形态为 DON, 其所占比例均超过 50%。Capone 等认为, 表层水体中有将近 50% 的有机氮是来自生物固氮作用的, 特别是在寡营养的海区有着重要的作用^[9,10]。

表2 铁山港及其邻近海域春夏两季各种形态氮的浓度比例

各种氮形态 比值	春季		夏季	
	变化范围(%)	平均值±标准偏差	变化范围(%)	平均值±标准偏差
$\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{DIN}$	45.2 ~ 100.0	71.0 ± 20.3	4.2 ~ 91.7	47.4 ± 23.9
$\text{NO}_2^- - \text{N}/\text{DIN}$	0.0 ~ 10.5	2.6 ± 3.2	2.9 ~ 42.9	15.8 ± 9.8
$\text{NO}_3^- - \text{N}/\text{DIN}$	0.0 ~ 50.0	26.5 ± 18.8	1.7 ~ 86.1	36.9 ± 25.5
DIN/TDN	2.6 ~ 63.1	20.6 ± 18.0	1.5 ~ 18.4	7.2 ± 5.3
DIN/TN	2.4 ~ 58.4	18.2 ± 16.1	0.8 ~ 16.1	6.0 ± 4.8
TDN/TN	75.7 ~ 98.8	88.4 ± 6.9	53.9 ~ 97.0	80.8 ± 13.5

春季 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 占 DIN 比例为 $2.6\% \pm 3.2\%$; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 占 DIN 比例为 $26.5\% \pm 18.8\%$; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 占 DIN 比例为 $71.0\% \pm 20.3\%$ (见表2)。春季铁山港及其邻近海域水体中的溶解态无机氮 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 占绝对优势, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 次之, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 所占比例最低。夏季 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 占 DIN 比例为 $15.8\% \pm 9.8\%$, 与春季相比, 比例有所提高; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 占 DIN 比例为 $36.9\% \pm 25.5\%$, 所占比例相较春季有所上升; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 占 DIN 比例为 $47.4\% \pm 23.9\%$ (见表2), 该比例与大

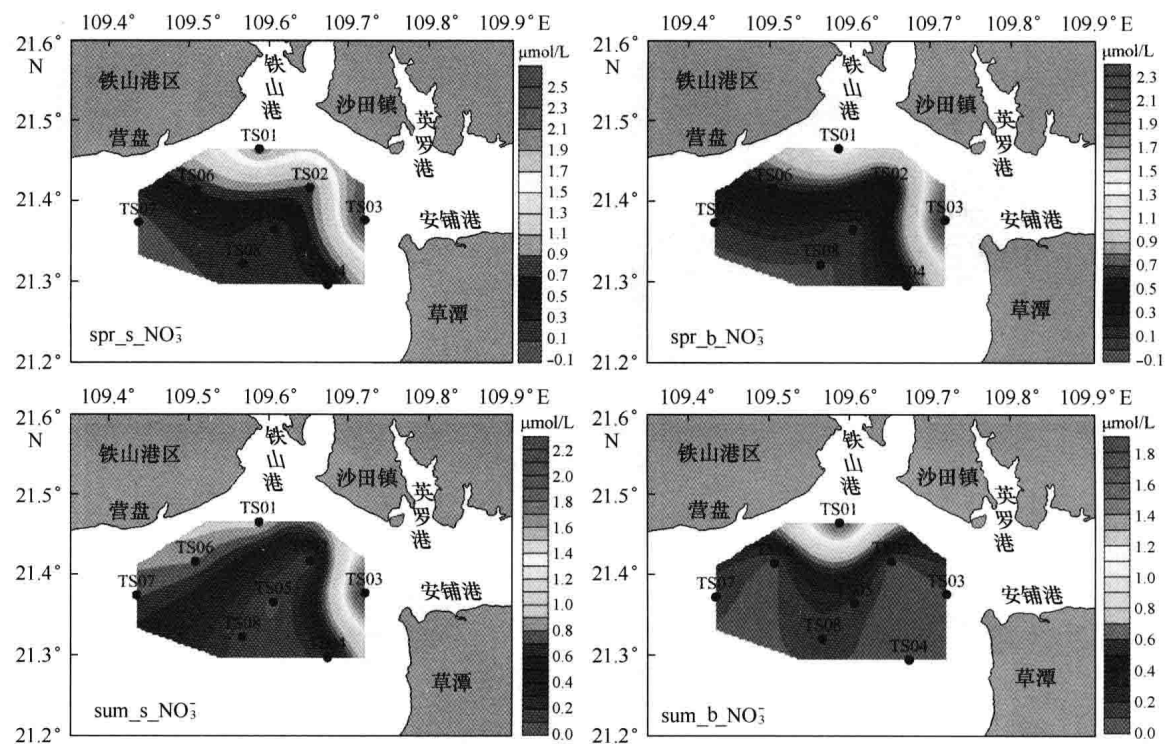


图6 铁山港及其邻近海域春季和夏季表层和底层 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量的平面分布

鹏湾海水中无机氮各形态组成比例相似^[11]。夏季铁山港及其邻近海域水体中的溶解态无机氮所占比例从大到小依次为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ，仍然以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为主，与春季相比， $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的比例有所下降，可能与浮游植物优先吸收 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 有关，而夏季浮游植物的生长较春季旺盛。

由表3可知，不同形态的溶解氮之间，TDN、DON 和 TN 之间呈极显著正相关($p < 0.01, n = 32$)，相关系数均为 0.839。DON 与 TDN 呈极显著正相关($p < 0.01, n = 32$)，相关系数为 0.948，与 DIN 呈显著负相关($p < 0.05, n = 32$)。 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 均与 DIN 呈极显著正相关($p < 0.01, n = 32$)， $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 之间呈极显著正相关($p < 0.01, n = 32$)，表明 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与它们有同样的来源和消耗过程，但 $\text{NO}_2^- -$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 关系并不显著，说明它们不具有很强的同源性^[7]。

表3 各种形态氮间的相关性

不同形态氮	$\text{NO}_2^- - \text{N}$	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	DIN	TDN	DON	TN
$\text{NO}_2^- - \text{N}$	1						
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	0.637**	1					
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	0.344	0.484**	1				
DIN	0.601**	0.856**	0.865**	1			
TDN	0.381*	-0.046	-0.206	-0.122	1		
DON	0.152	-0.317	-0.466**	-0.433*	0.948**	1	
TN	0.264	-0.163	-0.287	-0.239	0.839**	0.839**	1

** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关。
* 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

2.5 主要营养盐与环境因子的相关性分析

营养盐结构的时空变化对海区的生态环境会起到关键的作用^[12],合适的 N/P、Si/N 和 Si/P 值有利于浮游植物的生长和繁殖,过高或过低都会改变浮游生物的种群结构,甚至富营养化,引发赤潮,从而影响该海区的生态系统。表 4 所示的是铁山港及其邻近海域春夏两季表底层海水中不同营养盐浓度比值,与 Redfield 比值相比,春夏两季表底层海水中的 N/P 值略高,春季的 Si/N 值偏高,而 Si/P 值远远大于 Redfield 比值。春夏两季的 N/P 值相差不多,而春季的 Si/N 值和 Si/P 值则远远高于夏季。铁山港海域的浮游植物以硅藻为优势种群^[13],夏季时硅藻大量繁殖,吸收硅酸盐,因此夏季时海水中硅酸盐含量降低,从而 Si/N 值和 Si/P 值低于春季。春季底层海水中的 N/P、Si/N 和 Si/P 值均低于表层,夏季则是底层高于表层。底层由于沉积物的释放和营养盐再生,营养盐含量有所升高,而夏季时存在温跃层,表层的营养盐得不到底层的补充,因此夏季底层营养盐比值有所升高。

表 4 春夏两季铁山港及其邻近海域海水中主要营养盐比值

层次		N/P		Si/N		Si/P	
		春季	夏季	春季	夏季	春季	夏季
表层	变化范围	3.0 ~ 68.8	4.3 ~ 45.5	1.5 ~ 59.5	0.0 ~ 3.6	44.4 ~ 392.1	0.0 ~ 31.7
	平均值	22.2 ± 21.8	18.8 ± 17.8	15.6 ± 20.6	1.3 ± 1.6	142.6 ± 112.9	12.2 ± 14.1
底层	变化范围	6.2 ~ 58.1	2.7 ~ 56.7	0.8 ~ 24.4	0.0 ~ 9.2	12.8 ~ 198.3	0.0 ~ 85.8
	平均值	19.7 ± 17.5	20.1 ± 19.1	8.1 ± 7.7	3.2 ± 3.8	107.7 ± 72.4	30.8 ± 33.4

Justic 和 Dorch 提出了一个系统评价每种营养盐的化学计量阈值标准^[12,14,15]: (1) 若 Si/P 和 N/P 均大于 22, 则 P 为限制因子; (2) 若 N/P 小于 10 和 Si/N 大于 1, 则 N 为限制因子; (3) 若 Si/P 小于 10 和 Si/N 小于 1, 则 Si 为限制因子。同时还要考虑浮游植物生长的最低阈值, Nelson 认为该阈值为 Si = 2 $\mu\text{mol/L}$, DIN = 1 $\mu\text{mol/L}$, P = 0.1 $\mu\text{mol/L}$ ^[6]。铁山港及其邻近海域春季时 Si/P 值远大于 22, 部分站点的 N/P 值也大于 22, 同时春季浮游植物的生长开始增强, 有一半的站位的磷酸盐浓度低于 0.1 $\mu\text{mol/L}$, 因此, 可以认为该海区部分区域 P 为限制因子。夏季时由于陆源径流和生活污水的排放对营养盐的补充, P 的限制状况逐渐消失, 根据 2010 年广东省海洋环境质量公报, 湛江市排放的市政污水中总磷超标污染指数大于 1, 最高达 3.02^[16]。相对 N 和 P 来说, Si 过剩, 特别是在春季的时候, 该结果与韦蔓新等人在铁山港的调查结果一致^[13]。

表 5 和表 6 所示的是经 SPSS16.0 两两相关分析的结果, 表 5 是主要营养盐比值与其他环境因子之间的关系, 表 6 是各种形态氮与其他生态环境因子的关系。

表 5 主要营养盐比值与生态环境因子的相关性

调查时间	营养盐比值	T	S	pH	Alk	SS
春季	N/P	0.552 *	-0.637 **	-0.692 **	-0.011	-0.014
	Si/N	-0.261	-0.011	0.292	-0.495	-0.180
	Si/P	0.006	-0.056	0.222	0 - .006	-0.301
夏季	N/P	0.118	-0.414	-0.418	-0.565 *	0.388
	Si/N	-0.290	-0.159	-0.104	-0.073	0.507 *
	Si/P	-0.190	-0.447	-0.263	-0.435	0.841 **

* * 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

* 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

表 6 各种形态氮与生态环境因子的相关性

时间	不同形态的氮	T	S	Alk	SS	Chl a	DSi	SRP
春季	$\text{NO}_2^- - \text{N}$	0.503 *	-0.356	-0.149	-0.214	-0.082	-0.120	0.360
	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	0.636 **	-0.371	-0.134	-0.152	-0.055	-0.166	0.043
	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	0.374	-0.271	0.038	0.167	-0.021	-0.234	0.216
	DIN	0.537 *	-0.341	-0.061	-0.013	-0.045	-0.204	0.144
	TDN	-0.095	-0.362	0.045	0.718 **	-0.470	-0.346	0.056
	DON	-0.406	-0.081	0.073	0.585 *	-0.385	-0.153	-0.043
	TN	-0.002	-0.284	0.157	0.575 *	-0.483	-0.194	-0.056
夏季	$\text{NO}_2^- - \text{N}$	0.561 *	-0.536 *	-0.591 *	0.571 *	-0.625	0.457	-0.262
	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	0.069	-0.638 **	-0.659 **	0.488	-0.103	0.532 *	-0.340
	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	0.093	0.166	0.044	-0.121	0.465	-0.034	0.078
	DIN	0.155	-0.331	-0.440	0.270	0.027	0.354	-0.183
	TDN	0.408	-0.393	-0.494	0.320	-0.772 *	0.117	-0.608 *
	DON	0.386	-0.321	-0.397	0.262	-0.815 *	0.025	-0.589 *
	TN	0.443	-0.151	0.070	0.089	-0.515	0.026	-0.301

* * 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

* 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关。

由表 5 可知,春季 N/P 值与 T 之间呈显著正相关($p < 0.05, n = 16$),与 S 呈极显著负相关($p < 0.01, n = 16$),说明 N/P 值受水团运动的影响,陆源径流输入的氮含量可能高于磷,同时 N/P 值还与 pH 呈极显著负相关($p < 0.01, n = 16$)。夏季 N/P 值与 A 呈显著负相关($p < 0.05, n = 16$),Si/N 值与 SS 呈显著正相关($p < 0.05, n = 16$),Si/P 值与 SS 呈极显著正相关($p < 0.01, n = 16$),说明硅酸盐的含量与悬浮颗粒物的浓度呈正相关。

由表 6 可知,春季的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、DIN 以及夏季 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的与水温之间呈显著正相关($p < 0.05, n = 16$),春季的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与水温之间呈极显著正相关($p < 0.01, n = 16$),夏季的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与盐度之间呈显著负相关($p < 0.05, n = 16$), $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与盐度之间呈极显著负相关($p < 0.01, n = 16$),而沿岸海水的水温高于外海海水,盐度低于外海海水,说明陆源径流会输入 DIN。夏季的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与碱度之间呈显著负相关($p < 0.05, n = 16$), $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与碱度之间呈极显著负相关($p < 0.01, n = 16$)。

春季的 TDN 与 SS 之间呈极显著正相关($p < 0.01, n = 16$),春季的 DON、TN 和夏季的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与 SS 存在显著正相关关系($p < 0.05, n = 16$),而 TDN 和 TN 的主要形态为 DON,因此 DON 的含量与悬浮颗粒物的浓度有密切关系。夏季的 TDN 和 DON 与 Chl a 之间呈显著负相关($p < 0.05, n = 16$),说明夏季浮游植物生长旺盛,其营养盐消耗量大,部分 DON 会氧化分解成无机态氮供浮游植物吸收,春季浮游植物刚开始大量生长,无表现出明显相关性。夏季的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 DSi 之间呈显著正相关($p < 0.05, n = 16$),说明它们有着相似的来源和消耗过程^[17]。夏季的 TDN 和 DON 与 SRP 存在显著负相关关系($p < 0.05, n = 16$)。

2.6 与其他海域的比较

表 7 所示的是其他海域溶解态无机氮的含量,铁山港及其邻近海域海水的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量均低于广西及广东沿岸海域; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量仅高于长江口及浙江近岸海域, 与南海和北部湾北部海域相近。总体上, 铁山港及其邻近海域海水的 DIN 含量并不高, 低于其他海域, 且相较铁山港 2003—2010 年的平均含量低, 说明该海域 DIN 含量有所下降, 这可能与北海市近年来入海污染物总量有所减少和降雨量略有下降有关。

表 7 与其他海域的比较

海域	$\text{NO}_2^- - \text{N}$ ($\mu\text{mol/L}$)	$\text{NO}_3^- - \text{N}$ ($\mu\text{mol/L}$)	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ($\mu\text{mol/L}$)	DIN ($\mu\text{mol/L}$)	调查时间
长江口及浙江	0.17 ± 0.29	14.6 ± 17.4	0.43 ± 0.84	15.2 ± 17.3	2008-07-08
近岸海域 ^[18]	0.29 ± 0.29	31.4 ± 26.6	0.38 ± 0.46	32.1 ± 26.6	2009-04-05
胶州湾 ^[19]	—	—	—	5.92	2006-08
	—	—	—	11.10	2007-04
大鹏湾 ^[11]	0.14 ± 0.21	0.86 ± 1.57	2.93 ± 2.93	3.93	1998—2007-04
	0.14 ± 0.43	0.50 ± 0.86	2.93 ± 2.29	2.64	1998—2007-08
南海 ^[16]	0.05	12.87	1.34	14.22	1998-06~07
北海营盘 ^[7]	—	—	—	2.00	2008-09
	—	—	—	1.36	2009-04
廉州湾 ^[20]	0.57 ± 0.86	28.21 ± 56.47	2.57 ± 5.82	30.29 ± 56.42	1997-07
钦州湾 ^[8]	—	—	—	42.54	1999-05
广西近海 ^[21]	—	—	—	3.16	2006-07
	—	—	—	2.96	2007-04
	—	—	—	2.85	2000-03
三娘湾 ^[22]	—	—	—	2.85	2000-03
北部湾	0.38 ± 0.62	5.94 ± 10.82	1.01 ± 0.37	7.33 ± 11.22	2011-04
北部海域 ^①	0.21 ± 0.34	1.26 ± 2.81	0.91 ± 0.85	2.35 ± 2.96	2011-08
铁山港 ^[2]	—	—	—	5.42	2003—2010 春
	—	—	—	12.49	2003—2010 夏
本研究	0.08 ± 0.09	0.75 ± 0.87	1.33 ± 0.78	2.16 ± 1.66	2010-04
	0.13 ± 0.07	0.65 ± 0.49	0.74 ± 0.56	1.18 ± 1.00	2010-08

3 小结

(1) 各种形态的溶解态氮(三种无机氮、DIN 和 TDN)的高值区主要出现在沿岸海域,特别是铁山港湾口和安铺港湾口。春夏两季铁山港及其邻近海域海水中的溶解态氮均是自沿岸向外海浓度逐渐降低,主要受陆源径流输入和近岸污水排放的影响。

(2) 2010 年春季铁山港及其邻近海域海水中 TDN 浓度均值为 $(10.89 \pm 2.17) \mu\text{mol/L}$, 夏季均值为 $(16.16 \pm 3.80) \mu\text{mol/L}$, 春季海水 DIN 浓度均值为 $(2.16 \pm 1.66) \mu\text{mol/L}$, 夏季均值为 $(1.18 \pm 1.00) \mu\text{mol/L}$, 春季 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量均值分别为 $(0.08 \pm 0.09) \mu\text{mol/L}$ 、 $(0.75 \pm 0.87) \mu\text{mol/L}$ 和 $(1.33 \pm 0.78) \mu\text{mol/L}$, 夏季 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

① 吴敏兰等, 北部湾北部海域不同形态溶解氮的含量与分布特征。

含量均值分别为 $(0.13 \pm 0.07) \mu\text{mol/L}$ 、 $(0.65 \pm 0.49) \mu\text{mol/L}$ 和 $(0.74 \pm 0.56) \mu\text{mol/L}$ 。春季 DIN 含量高于夏季, 主要与生物活动过程有关。与邻近海域比较, 铁山港及其邻近海域表层水体中的溶解态氮含量处于较低的水平, 相较 2003—2010 年的铁山港的调查数据, 该区域溶解态氮的含量有所下降。

(3) 春夏两季, 铁山港及其邻近海域海水中 DIN 的主要形态为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, 其所占比例超过 50%, 各形态溶解无机氮占 DIN 的比例从大到小依次为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 。TN 的形态以 TDN 为主, 超过 80%, 而 TDN 的形态以 DON 为主, 超过 70%。不同形态的溶解氮之间, TDN、DON 和 TN 之间呈极显著正相关, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 均与 DIN 呈极显著正相关, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 之间呈极显著正相关。

(4) 铁山港及其邻近海域海水中的 N/P 值基本处于正常水平, 略高于 Redfield 比值, 而 Si/N 值偏高, 且 Si/P 值远远大于 Redfield 比值。两季的 N/P 值相差不多, 但春季的 Si/N 值和 Si/P 值则远远高于夏季。春季 Si/P 值过高, P 为营养盐限制因子, 夏季时得到陆源径流和近岸市政污水排放的补充, P 的限制状况消失。相对 N 和 P, 该海域的 Si 过剩。

(5) 不同形态的溶解氮与环境因子之间, 其中春季的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、DIN 以及夏季 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的与水温之间呈显著正相关, 夏季的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与盐度之间呈显著负相关。夏季的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与碱度之间呈显著负相关, 春季的 TDN、DON、TN 和夏季的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 与 SS 存在显著正相关关系。夏季的 TDN 和 DON 与 Chl a 之间呈显著负相关。夏季的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 DSI 之间呈显著正相关。春夏两季铁山港及其邻近海域海水中的不同形态氮的浓度与 pH 和 DO 不存在明显相关性。

致谢: 感谢参加国家海洋公益性科研专项 200905019—62010 年春、夏季航次的全体科考人员的大力支持。

参 考 文 献

- [1] 陈敏. 化学海洋学[M]. 北京: 海洋出版社, 2009.
- [2] 蓝文陆, 彭小燕. 2003—2010 年铁山港湾营养盐的变化特征[J]. 广西科学, 2011, 18(4): 380—384, 391.
- [3] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志: 第十二分册(广西海湾)[M]. 北京: 海洋出版社, 1999.
- [4] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志: 第十分册(广东省西部海湾)[M]. 北京: 海洋出版社, 1999.
- [5] GB/T 12763.4—2007. 海洋调查规范第 4 部分: 海水化学要素调查[S].
- [6] Fisher T R, Peele E R, Ammerman J W, et al. Nutrient limitation of phytoplankton in Chesapeake Bay [J]. Marine Ecology Progress Series, 1992, 82: 51—63.
- [7] 杨艳, 黎广钊. 北海营盘马氏珠母贝养殖海域春秋季节水化学环境参数变化特征[J]. 广西科学院学报, 2012, 26(2): 152—155.
- [8] 韦蔓新, 童万平, 赖延和, 等. 钦州湾内湾贝类养殖海区水环境特征及营养状况初探[J]. 黄渤海海洋, 2011, 19(4): 51—55.
- [9] Capone D G, Burns J A, Montora J P, et al. Nitrogen fixation by *Trichodesmium* spp.: An important source of new nitrogen to the tropical and subtropical North Atlantic Ocean [J]. Global Biogeochem. Cycles, 2005, 19, GB2024, doi: 10.1029/2004GB002331.
- [10] Karl D, Letelier R, Tupas L, et al. The role of nitrogen fixation in biogeochemical cycling in the subtropical North Pacific Ocean [J]. Nature, 1997, 388: 533—538.

- [11] 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.
- [12] 张辉, 石晓勇, 张传松, 等. 北黄海营养盐结构及限制作用时空分布特征分析[J]. 中国海洋大学学报, 2009, 39(4): 773 - 780.
- [13] 韦蔓新, 童万平, 赖廷和, 等. 铁山港湾生原要素的变化特征及其影响因素[J]. 海洋湖沼通报, 2001, (4): 23 - 27.
- [14] Justic D, Rabalais N N, Turner R E. Stoichiometry nutrient balance and origin of coastal eutrophication[J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, 30: 41 - 46.
- [15] Dortch Q, Whitledge T E. Does nitrogen or silicon limit phytoplankton product ion in the Mississippi River plume and nearby regions [J]. Continental Shelf Research, 1992, 12: 1293 - 1309.
- [16] 广东省海洋与渔业局. 2010 年广东省海洋环境质量公报, 2011, 4.
- [17] 郭水伙. 南海水体三项无机氮含量的垂直变化特征及其他环境要素的相关性[J]. 台湾海峡, 2009, 28(1): 71 - 76.
- [18] 王益鸣, 吴烨飞, 王键, 等. 浙江近岸海域表层沉积物中氮的存在形态及其含量的分布特征[J]. 台湾海峡, 2012, 31(3): 345 - 352.
- [19] 张哲, 王江涛. 胶州湾营养盐研究概述[J]. 海洋科学, 2009, 33(11): 90 - 94.
- [20] 赖廷和, 韦蔓新. 廉州湾五项营养盐变化与环境因子的关系[J]. 广西科学院学报, 2003, 19(1): 35 - 39.
- [21] 辛明, 王保栋, 孙霞, 等. 广西近海营养盐的时空分布特征[J]. 海洋科学, 2010, 34(9) : 5 - 9.
- [22] 韦蔓新, 赖廷和, 何本茂. 钦州三娘湾营养盐的分布及其化学特性[J]. 广西科学, 2011, 8(4): 291 - 294.

Study of dissolved nitrogen in Tieshan Harbor and its adjacent seas

WU Min-lan¹, ZHENG Ai-rong^{1*}, FANG Zai-ming¹, WU Ye-fei²,
AN Ming-mei³, MA Chun-yu¹, WU Qin-qin¹

(1. College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Marine Environment and Fishery Resources Monitoring Center of Fujian, Fuzhou 350000, China; 3. Marine Environment and Fishery Resources Monitoring Center of Hainan, Haikou 350000, China)

Abstract: Based on the data from cruises in April and August, 2010 in Tieshan Harbor and its adjacent seas, we studied the content and distribution characteristics of different dissolved nitrogen forms and analyzed the relationship between dissolved nitrogen and environmental factors, meanwhile we analyzed the nutrient structural feature in these waters. We found that the content of different dissolved nitrogen forms were high in the coastal area. The results showed that the main form was NH_4^+ - N in DIN, whose percent was above 50% in spring and summer, and NO_3^- - N took second place which accounted for about 30%, while NO_2^- - N was least. The percent of TDN in TN was the highest, more than 80%, in addition, the main form in TDN was DON, whose proportion was higher than 70%. The content of dissolved inorganic nitrogen in spring was higher than in summer, and