温州市鳌江水系叶绿素 a 和氮、磷的 分布特征与富营养化研究*

王嗣形^{1,2} 程全国^{1#} 雷 坤² 王 艳² 张志敏¹ 孙明东² 吕旭波² (1.沈阳大学环境学院,辽宁 沈阳 110044;2.中国环境科学研究院,北京 100012)

摘要 为探究温州市鳌江水系氮、磷污染特征,选取17个采样断面,于2022年1月、2022年6月进行两次水样采集,并据此对水体理化指标、氮磷浓度与叶绿素a(Chl-a)的时空分布特征进行研究,利用灰色关联度分析方法判别理化指标、氮磷营养盐与Chl-a的相关性。同时运用氮磷比判定鳌江水系的营养限制因子,并初步判定鳌江水系的富营养化程度。结果表明:Chl-a、氮磷营养盐浓度存在时空差异;根据灰色关联度判定总氮、溶解性无机氮、氨氮是鳌江水系枯水期 Chl-a的主要影响因子,氨氮、溶解性总磷和可溶性磷酸盐是丰水期 Chl-a的主要影响因子;鳌江水系在丰水期主要表现为磷限制状态,枯水期主要表现为氮、磷共同限制状态;鳌江水系富营养化评价结果显示丰水期富营养化较严重,下游河段较上游河段严重。

关键词 鳌江水系 氮 磷 叶绿素 a 氮磷比 富营养化

DOI: 10.15985/j.cnki.1001-3865.2024.02.024

Eutrophication and distribution characteristics of chlorophyll a, nitrogen and phosphorus in Aojiang River System, Wenzhou City WANG Sitong 1,2, CHENG Quanguo 1, LEI Kun 2, WANG Yan 2, ZHANG Zhimin 1, SUN Mingdong 2, LYU Xubo 2. (1. School of Environment, Shenyang University, Shenyang Liaoning 110044; 2. Chinese Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012)

Abstract: In order to explore the characteristics of nitrogen and phosphorus pollution in Aojiang River System of Wenzhou City, 17 sampling sections were selected, and water samples were collected twice in January 2022 and June 2022. The spatial and temporal distribution characteristics of physical and chemical indexes, nitrogen and phosphorus concentrations and chlorophyll a (Chl-a) in Aojiang River System were studied. Grey correlation analysis was used to distinguish the correlation between physical and chemical indexes, nitrogen and phosphorus and Chl-a. At the same time, nitrogen and phosphorus ratio was used to determine the limiting factors of eutrophication in Aojiang River System and the eutrophication degree of Aojiang River System. The results showed that the concentration of Chl-a, nitrogen and phosphorus were different in time and space. According to the grey correlation degree, TN, DIN and ammonia nitrogen were the main influencing factors of Chl-a in Aojiang River System in dry season, while ammonia nitrogen, DTP and SRP were the main influencing factors of Chl-a in wet season. In Aojiang River System, nitrogen phosphorus ratio mainly showed a phosphorus limited state in wet season, and nitrogen-phosphorus limited state in dry season. The eutrophication evaluation results of Aojiang River System showed that the eutrophication was more serious in wet season, and the lower reaches were more serious than the upper reaches.

Keywords: Aojiang River System; nitrogen; phosphorus; chlorophyll a; nitrogen phosphorus ratio; eutrophication

随着社会经济的快速发展,河流污染物排放源不断增多,大量营养物质通过各种方式排入水体[1-2],使得水体中营养盐含量迅速增加,甚至超过水体的自净阈值,破坏了水生态系统的平衡[3],引起水体富营养化。水体富营养化导致水体结构和功能发生变化[4],甚至引发水华、赤潮等自然灾害,成为阻碍地区可持续发展的因素之一[5-6]。

目前我国水域的富营养化较为严重,解决富营

养化的根本途径是控制外源污染物的输入,河流输入占营养盐输入的 62%~89%[7]。因此,从流域尺度分析营养盐的特征及其富营养化的机理,是水体富营养化防治的基础[8]。富营养化受多种因素共同影响,其中氮磷营养盐为最重要的参数,同时叶绿素(Chl-a)不仅能衡量水体中浮游植物的浓度,也是水体富营养化程度的重要指标[9-10]。Chl-a 与氮、磷浓度的关系,对于认识水体富营养化的机理以及制定

第一作者:王嗣彤,女,1997年生,硕士研究生,主要从事水环境管理研究。#通讯作者。

^{*}国家重点研发计划项目(No.2021YFC3101705)。

流域水环境管理对策具有重要意义[11-12]。

鳌江水系位于浙江省温州市,自西向东汇入东海。东海是我国近海富营养化最严重的海域^[13],作为东海的汇入河流,鳌江水系是东海水体富营养化的重要因素之一。鳌江水系的县市是温州市的经济腹地,社会经济发展迅速,工业化、城市化水平高,大量生活污水、工业废水排入河道内,导致流域内水生态系统遭到破坏^[14]。在此背景下,温州市 2017 年颁布了《鳌江"一河一策"实施方案》,但目前鳌江水系的富营养化程度以及 Chl-a 与氦、磷之间的关系,尚缺乏深入研究。

因此,本研究分两个水期采集了鳌江水系 17 个断面的水样,分析氮磷营养盐浓度的时空异质性, Chl-a 与水体营养盐的关系以及鳌江水系潜在富营 养化风险,以期为流域、海域富营养化防治提供科学 依据。

1 研究区域概况与研究方法

1.1 研究区域概况

鳌江水系位于浙江省温州市南部,位于东经 $120^{\circ}4'\sim120^{\circ}41'$,北纬 $27^{\circ}22'\sim27^{\circ}46'$,是浙江八大独流入海河流之一,自文成县桂山乡向东最终注入东海。鳌江水系干流全长90~km,流域面积为 $1~580.4~km^2$,属于中亚热带季风气候,降雨主要集中在3-10~月。流域内土地利用类型主要为林地、耕地、建设用地,分别占流域总面积的54.81%、36.06%、7.64%。

1.2 样品的采集与测定

于 2022 年 1 月(枯水期)和 2022 年 6 月(丰水期),分别对鳌江水系进行 2 次采样调查,共采集 17 个断面的水样。在支流汇入前,流经城区前后分别设置断面。其中 A4、A5、A6、A8、A12、A13、A16 为支流采样断面,其余均为干流采样断面。断面分布见表 1。

在河道中央用玻璃采样器取水下 0.5 m 深水样,采用高密度聚乙烯塑料采样瓶取样密封,放置于 −20 ℃便携式冰箱内保存,及时带回实验室用 0.45 μm 玻璃纤维膜过滤水样,装人采样瓶内,并在一周内完成测试。同时在每个断面采用 HACH 便携式多参数水质分析仪现场监测水温、溶解氧(DO)、pH、电导率(EC)等。

Chl-a:参照《水质 叶绿素 a 的测定 分光光度法》(HJ 897—2017)测定;总氮(TN):参照《水质 总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ

表 1 采样断面分布 Table 1 Distribution of monitoring section

		<u> </u>	
编号	纬度	经度	所在河段
A1	27.58°N	120.57°E	鳌江
A2	27.59°N	120.52°E	鳌江
A3	27.57°N	120.51°E	鳌江
A4	27.56°N	120.49°E	横阳支流
A 5	27.58°N	120.49°E	梅溪
A6	27.57°N	120.47°E	萧江塘河
A7	27.58°N	120.46°E	鳌江
A8	27.58°N	120.45°E	泸山内河
A9	27.60°N	120.43°E	鳌江
A10	27.59°N	120.41°E	鳌江
A11	27.60°N	120.37°E	鳌江
A12	27.61°N	120.37°E	南湖河
A13	27.63°N	120.37°E	鹤溪
A14	27.63°N	120.36°E	鳌江
A15	27.61°N	120.29°E	鳌江
A16	27.62°N	120.25°E	怀溪
A17	27.57°N	120.18°E	顺溪

636—2012)测定;氨氮:参照《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)测定;硝酸盐氮:参照《水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法》 (HJ/T 346—2007)测定;亚硝酸盐氮:参照《水质 亚硝酸盐氮的测定 分光光度法》(GB/T 7493—87)测定;总磷(TP):参照《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB/T 11893—89)测定;溶解性总磷(DTP)和可溶性磷酸盐(SRP):采用 0.45 μm 滤膜过滤后的水样,分别参照 GB/T 11893—89 以及《水质 磷酸的测定 离子色谱法》(HJ/T 669—2013)测定。溶解性无机氮(DIN)浓度为氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮浓度之和。

1.3 灰色关联度分析

灰色关联度分析(GRA)是一种多因素统计分析的方法。根据因素之间发展趋势的相似相异程度,量化因素间关联程度^[15]。分析步骤如下:(1)确定母序列与子序列。本研究将 Chl-a 作为母序列,将 TN、TP、DTP、SRP、DIN、氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮作为子序列。(2)将变量无量纲化。本研究采用均值法对变量无量纲化。(3)计算关联系数。本研究分辨系数取 0.5。(4)结合关联系数计算关联度。(5)对关联度进行排序。

2 结 果

2.1 理化指标变化

鳌江水系各理化指标随水期不同呈现不同的变化特点(见图 1)。水温的变化会对水中营养盐产生影响。水温呈现明显的季节变化趋势。pH 在时间、

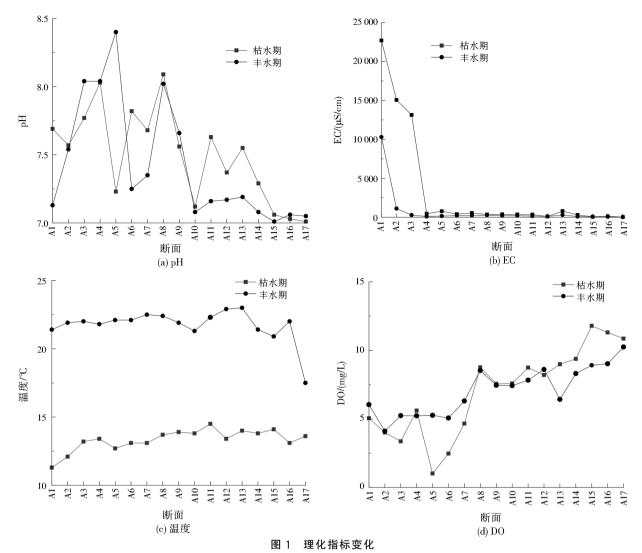


Fig.1 Variation of physical and chemical factors

空间上差异相对较小。与 pH 相比,DO 在时间和空间上差异相对较大,超过 40%的断面两水期处于富氧(DO \geq 7.5 mg/L)的状态。枯水期 EC 高于丰水期,主要是因为丰水期河流水量大,水体中的溶解性杂质含量低。

2.2 Chl-a 变化

Chl-a 存在时空分布差异,如图 2 所示,两次采样调查 Chl-a 在 $1.20 \sim 88.65~\mu g/L$ 波动,均值为 $16.73~\mu g/L$,其中丰水期的均值为 $23.87~\mu g/L$,枯水期的均值为 $9.59~\mu g/L$ 。在时间分布上,丰水期 Chl-a 浓度高于枯水期,主要是由于丰水期气温高,光照充足,水体微生物活性增强,河道内的环境适合藻类的生长。在空间分布上,呈现出沿河流流向呈波动变化趋势,其中最高值出现在 A4 断面(88.65 $\mu g/L$),其次为 A8 断面(79.20 $\mu g/L$)。A4 断面、A8 断面受人为筑坝的影响,形成阻流作用,使得 Chl-a 浓度较其他断面高。

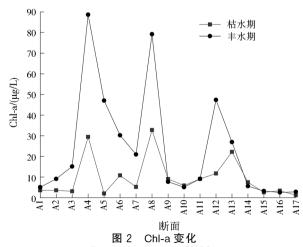


Fig.2 Variation of Chl-a

2.3 氮、磷变化

如图 3 所示, TN、氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、 TP、DTP、SRP 分别为 $0.79 \sim 8.66$ 、 $< 0.01 \sim 1.20$ 、 $0.12 \sim 2.70$ 、 $< 0.01 \sim 0.90$ 、 $0.01 \sim 0.84$ 、 $0.01 \sim 0.45$ 、 $< 0.01 \sim 0.27$ mg/L。其中 TP 在 枯 水 期 有 9 个 断

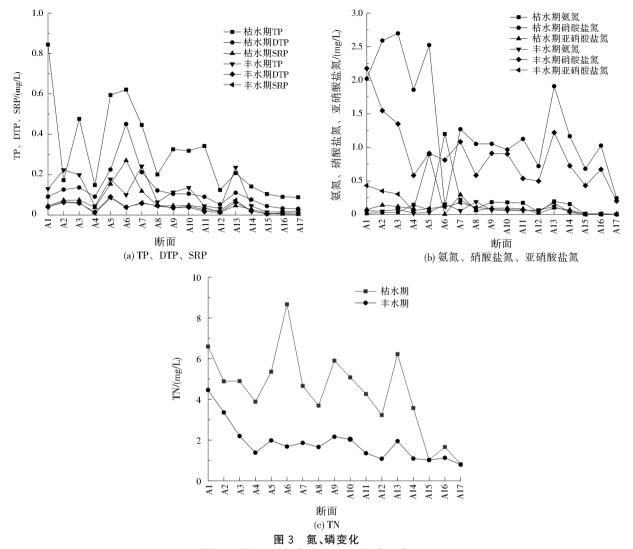


Fig.3 Variation of nitrogen and phosphorus

面、丰水期有 3 个断面超过《地表水环境质量标准》 (GB 3838—2002) Ⅲ类限值(0.2 mg/L); 氨氮仅有 1 个断面在枯水期超过 GB 3838—2002 的 Ⅲ类限值 (1.0 mg/L)。

从不同采样时期来看,枯水期污染物浓度大于 丰水期,一方面是由于丰水期降水较枯水期丰沛,受 稀释作用影响,污染物浓度相对较低;另一方面是由 于丰水期水体中浮游植物较多,受浮游植物的吸收 分解影响,河道内污染物浓度低^[16]。空间分布上来 看,下游污染物浓度高于中上游污染物浓度,结合实 地调研情况与土地利用类型可知,这一方面由于下 游河道落差小、流速慢,水体自净能力下降;另一方 面是由于下游人口密集、经济高度发展,工业企业、 城镇生活污水等人为污染源较多。

鳌江水系内各种营养盐含量在空间分布上呈现相似性,但是不同的污染物存在细微的差别。其中硝酸盐氮质量浓度较高,为 0.12~2.70 mg/L,其平

均浓度占 TN 平均浓度的 36.16 %,是氨氮平均浓度的 10.02 倍,是亚硝酸盐氮平均浓度的 8.97 倍。氮营养盐在下游出现较高的含量,氨氮最高值出现在 A6 断面,硝酸盐氮最高值出现在 A3 断面,亚硝酸盐氮最高值出现在 A5 断面,归因于不同河段的污染源排放特征不同,同时微生物作用与氧化还原条件不同。

3 讨论

3.1 Chl-a 含量与 pH、DO、水温、EC 的相关性分析

鳌江水系 Chl-a 含量与水温呈正相关,水温通过影响浮游植物光合作用与呼吸代谢速率从而影响 Chl-a 含量[17]。水温在某一范围内升高对浮游植物的生长具有一定的促进作用。

浮游植物与水体 pH 也有一定关系,水体 pH 会影响浮游植物的种类、丰度等,碱性环境利于浮游植物的生长,浮游植物通过光合作用提高水体中

pH水平^[18]。相关性分析结果显示 Chl-a 与 pH 正相关,一般浮游植物生长茂盛的地方 pH 也较高,因此鳌江水系 pH 是 Chl-a 的被动因子,不是浮游植物生长的限制因子。

DO 是反应水污染状态以及浮游植物生长状况的重要指标,当水体中浮游植物增多时,浮游植物的光合作用会增加 DO 的含量,但浮游植物也会消耗水中的 DO^[19]。对鳌江水系的 Chl-a 与 DO 进行相关性分析发现,DO 和 Chl-a 呈正相关,Chl-a 越高,说明水体内浮游植物的数量越多,浮游植物释放的氧就越多,使 DO 浓度增高,因此 DO 也是 Chl-a 的被动因子。

EC 表示溶液传导电流的能力,反映水中电解质的浓度,是水质评价的重要指标。EC 的大小会受到水温、离子浓度等因素的影响。对鳌江水系的Chl-a 与 EC 进行相关性分析发现,EC 和 Chl-a 呈负相关;Chl-a 升高,说明水体中浮游植物生长较为茂盛,会消耗了水体中部分离子导致 EC 降低。

3.2 Chl-a 含量与营养盐的相关性分析

鳌江水系枯水期、丰水期 Chl-a 与营养盐的灰色关联度结果见表 2。鳌江水系枯水期 Chl-a 主要影响因子为 TN,灰色关联度为 0.85,其次影响因子为 DIN、氨氮;丰水期主要影响因子为氨氮,灰色关联度为 0.75,其次为 DTP、SRP。

表 2 Chl-a 与营养盐的灰色关联度
Table 2 Grey correlation degree between nutrient
and Chl-a

水期	评价项	灰色关联度	排名
枯水期	TN	0.85	1
	DIN	0.84	2
	氨氮	0.84	3
	硝酸盐氮	0.83	4
	DTP	0.83	5
	TP	0.81	6
	SRP	0.81	7
	亚硝酸盐氮	0.80	8
丰水期	氨氮	0.75	1
	DTP	0.72	2
	SRP	0.72	3
	亚硝酸盐氮	0.71	4
	TP	0.70	5
	TN	0.70	6
	DIN	0.70	7
	硝酸盐氮	0.69	8

3.3 鳌江水系 TN/TP 的变化

TN/TP(质量比)能判断水体的营养限制因子^[20],GUILDFORD等^[21]提出的水中营养物限制性标准中,TN/TP<9.0为氮限制状态;9.0≤

TN/TP<22.6 为氮、磷共同限制状态: TN/TP≥ 22.6为磷限制状态。如图 4 所示, 鳌江水系 TN/TP 为 7.67~70.65,总体上处于磷限制状态。枯水期螯 江水系 TN/TP 为 7.81~29.98,最高值出现在 A13 断面,最低值出现在 A1 断面,由图 4 可知枯水期只 有1个断面为氮限制,5个断面为磷限制,其余11 个断面处于氮、磷共同限制状态。丰水期 TN/TP 为 7.67~70.65, 最高值出现在 A16 断面, 最低值出 现在 A7 断面。由图 4 可知丰水期 2 个断面为氮限 制,9个断面为磷限制,其余6个断面处于氮、磷共 同限制状态。鳌江水系在不同采样期内水体的 TN/TP 存在一定的差异,但 TN/TP 总体上表现为 丰水期高于枯水期,丰水期主要是磷限制状态,枯水 期主要是氮、磷共同限制状态。因此鳌江水系枯水 期对氮磷营养盐都要关注,丰水期主要关注磷营 养盐。

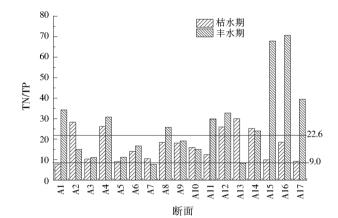


图 4 TN/TP 变化 Fig.4 Variation of TN/TP

3.4 富营养化状况分析

河流中氮磷营养盐浓度会影响水体浮游植物的生物量从而影响 Chl-a 的浓度,因此可采用 Chl-a 来反映水体富营养化状况。BULGAKOV等[22]的研究表明 TP 的富营养化阈值为 0.02 mg/L,TN 的富营养化阈值为 0.20 mg/L,鳌江水系几乎所有的采样断面 TN、TP 均超过富营养化的阈值。美国环境保护署(USEPA)则以 Chl-a 含量作为富营养化单因子评价标准,Chl-a < 4 mg/m³ 为贫营养化,4 mg/m³ 为贫营养化,4 mg/m³ 为富营养化;本研究据此对鳌江水系的富营养化状况进行评价,由图 5 可知,枯水期 5 个断面为富营养化,占比 29.4%;5 个断面为中营养化,占比 29.4%;7 个断面为贫营养化,占比 23.5%;5 个断面为中营养化,占比 29.4%;8 个断面为富营养化,占比 47.1%。

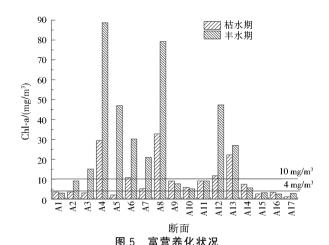


图 5 富营养化状况 Fig.5 Nutrition status

整体上,枯水期鳌江水系主要处于贫营养化状态,丰水期主要处于富营养化状态;同时鳌江水系下游富营养化相对更为严重,上游水质情况较好。

4 结 语

- (1) Chl-a、氮磷营养盐浓度存在时空差异,营养盐在时间上表现为枯水期浓度高于丰水期浓度;在空间上表现为从上游至下游污染物浓度逐渐升高;Chl-a浓度则是丰水期高于枯水期。
- (2) 水温是鳌江水系 Chl-a 的影响因子;氮磷营养盐中 Chl-a 的主要影响因子: 枯水期为 TN、DIN、氨氮; 丰水期为氨氮、DTP、SRP。
- (3) 鳌江水系 TN/TP 为 7.67~70.65,总体上处于磷限制状态。丰水期 TN/TP 为 7.67~70.65, 表现 为磷 限 制 状态;枯水期 TN/TP 为 7.81~ 29.98,主要表现为氮、磷共同限制状态。
- (4) 鳌江水系丰水期富营养化较为严重,尤其 是鳌江水系下游河段,应加大力度防治鳌江水系下 游区域的污染,预防水质恶化。

参考文献:

- [1] JAHAN R, KHAN S, HAQUE M M, et al. Study of harmful algal blooms in a eutrophic pond, Bangladesh[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 170:7-21.
- [2] 孙菲,袁鹏,程建光,等.宜兴市殷村港叶绿素 a 与影响因子的 多元分析[J].环境工程,2017,35(9):53-57.
- [3] DELGADO C, PARDO I, GARCIA L. Diatom communities as indicators of ecological status in Mediterranean temporary streams (Balearic Islands, Spain) [J]. Ecological Indicators, 2012,15(1):131-139.
- [4] ZHANG Y L,LIU X H,QIN B Q, et al. Aquatic vegetation in response to increased eutrophication and degraded light climate in Eastern Lake Taihu; implications for lake ecological restoration[J]. Scientific Reports, 2016, 6;23867.

- [5] 马驰.松嫩平原水体叶绿素 a、悬浮物及盐分浓度遥感反演研究 [J].节水灌溉,2022(7):95-101.
- [6] ZHANG H, HUANG G H. Assessment of non-point source pollution using a spatial multicriteria analysis approach[J]. Ecological Modelling, 2011, 222(2):313-321.
- [7] DULN, LIY, CHENXY, et al. Effect of eutrophication on molluscan community composition in the Lake Dianchi (China, Yunnan) [J]. Limnologica, 2010, 41(3); 213-219.
- [8] 王琼,卢聪,范志平,等.辽河流域太子河流域 N、P 和叶绿素 a 浓度空间分布及富营养化[J].湖泊科学,2017,29(2):297-307.
- [9] 黄代中,李芬芳,欧阳美凤,等.洞庭湖不同形态氮、磷和叶绿素 a 浓度的时空分布特征[J].生态环境学报,2019,28(8):1674-1682.
- [10] LORENZEN C J. Determination of chlorophyll and pheopigments: spectrophotometric equations [J]. Limnology and Oceanography, 1967, 12(2):343-346.
- [11] DESMIT X, RUDDICK K, LACROIX G. Salinity predicts the distribution of chlorophyll a spring peak in the southern North Sea continental waters [J]. Journal of Sea Research, 2015, 103(1):59-74.
- [12] WANG J J, LIU C Q, BAI J H. Relationship between size-fractionated Chlorophyll a and environmental factors in Lake Baiyangdian, China [J]. Procedia Environmental Sciences, 2012,13:1553-1558.
- [13] 威劲.浙江近岸海域富营养化时空分布变化研究[D].杭州:浙 江大学,2021.
- [14] BRICKER S B, FERREIRA J G, SIMAS T. An integrated methodology for assessment of estuarine trophic status[J]. Ecological Modelling, 2003, 169(1):39-60.
- [15] 曹明霞.灰色关联分析模型及其应用的研究[D].南京:南京航空航天大学,2007.
- [16] 马奔,赵辉.夏季珠江口叶绿素 a 和营养盐分布特征及其与环境因子的关系[J].海洋环境科学,2021,40(5):707-716.
- [17] 曾滇婷,李君益,谢玲玲,等.伶仃洋夏季叶绿素 a 时间变化特征及分析[J].热带海洋学报,2022,41(2):16-25.
- [18] 周贝贝,王国祥,徐瑶,等.南京秦淮河叶绿素 a 空间分布及其 与环境因子的关系[J].湖泊科学,2012,24(2):267-272.
- [19] 田盼,宋林旭,纪道斌,等.三峡库区神农溪不同时期溶解氧与叶绿素 a 垂向分布特征[J].水生态学杂志,2022,43(2):1-8.
- [20] 李哲,郭劲松,方芳,等.三峡水库小江回水区不同 TN/TP 水平下氮素形态分布和循环特点[J].湖泊科学,2009,21(4):509-517.
- [21] GUILDFORD S J, HECKY R E. Total nitrogen, total phosphorus, and nutrient limitation in lakes and oceans; is there a common relationship? [J]. Limnology and Oceanography, 2000, 45(6):1213-1223.
- [22] BULGAKOV N, LEVICH A. The nitrogen: phosphorus ratio as a factor regulating phytoplankton community structure: nutrient ratios[J]. Archiv Für Hydrobiologie, 1999, 146(1): 3-22.