

Doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2013.02.008

陈沛沛,刘素美,张桂玲,等. 黄河下游营养盐浓度、入海通量月变化及“人造洪峰”的影响[J]. 海洋学报, 2013, 35(2):59-71.

Chen Peipei, Liu Sumei, Zhang Guiling, et al. Monthly variation of nutrient concentrations and fluxes in the lower Huanghe River: under the influence of artificial floods[J]. Acta Oceanologica Sinica(in Chinese), 2013, 35(2):59-71.

## 黄河下游营养盐浓度、入海通量月变化及“人造洪峰”的影响

陈沛沛<sup>1</sup>, 刘素美<sup>1\*</sup>, 张桂玲<sup>1</sup>, 李玲伟<sup>1</sup>, 顾培培<sup>1</sup>, 曹秀红<sup>1</sup>

(1. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

**摘要:** 于 2009 年至 2011 年在黄河下游采集溶解及颗粒态营养盐样品, 分析了黄河下游各形态营养盐的浓度变化及营养盐入海通量, 结果表明各形态氮的浓度多呈丰水期低、枯水期高, 溶解无机氮是溶解态氮的主要存在形式; 受黄河高悬浮颗粒物含量的影响, 磷以颗粒态占绝对优势, 而溶解态磷以溶解无机磷为主要存在形态; 生物硅的含量平均约占硅酸盐与生物硅之和的 20%, 硅的浓度丰水期高于枯水期。颗粒态磷与生物硅的含量与悬浮颗粒物含量呈正相关。营养盐的组成具有高氮磷比、高硅磷比、低硅氮比的特点。近年来黄河下游溶解无机氮浓度显著升高而溶解无机磷变化不大, 硅酸盐的浓度有所下降。黄河下游水沙通量、营养盐入海通量有明显的季节变化, 丰水期占全年总入海通量的 42%~84%。调水调沙期间, 各营养盐的浓度和组成均有明显变化, 氮的浓度、DIN/PO<sub>4</sub>-P 下降, 磷与硅的浓度、SiO<sub>3</sub>-Si/DIN、SiO<sub>3</sub>-Si/PO<sub>4</sub>-P 升高, 颗粒态营养盐的比例明显增加。短期内大量水沙及营养盐入海通量对黄河口及渤海生态系统产生重要影响。

**关键词:** 营养盐; 颗粒态磷; 生物硅; 调水调沙; 黄河; 渤海

中图分类号: P714

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2013)02-0059-13

### 1 引言

氮、磷、硅是海洋环境中维持海洋生物生命活动的重要生源要素, 同时又是引起水体富营养化的主要元素<sup>[1]</sup>。河流在营养盐由陆地向海洋输送过程中发挥重要作用<sup>[2-3]</sup>。在经济与社会发展的双重压力下, 许多河流、河口与近岸生态系统中氮磷含量不断升高, 而硅有所下降<sup>[4-6]</sup>, 使得海洋尤其是近岸海域的环境正面临重大冲击, 包括理化环境、生物多样性等的改变<sup>[7-8]</sup>。由于近岸海域的富营养化问题往往与

大型河流输送大量比例失衡的氮、磷、硅密切相关<sup>[9-12]</sup>, 因此对生源要素形态、浓度变化规律与来源的研究, 能够为了解海洋营养盐的动力学与控制水体的富营养化状况提供重要依据<sup>[2-3]</sup>。

黄河以其输水少、输沙量大、泥沙浓度高闻名, 巨量泥沙和营养物质随河入海, 对渤海水体的营养盐现状产生直接的影响。受人类活动影响, 黄河流域的营养元素含量呈上升趋势<sup>[13-16]</sup>。在自然因素与经济的发展和不断增大的人口压力的共同影响下, 近年来黄河入海水沙通量锐减<sup>[17-19]</sup>, 径流作为流域营养盐

收稿日期: 2012-05-22; 修订日期: 2012-08-13。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2011CB409802; 2010CB428901); 国家自然科学基金项目(40925017)。

作者简介: 陈沛沛(1987—), 女, 山东省临沂市人, 从事海洋生物地球化学研究。E-mail: peipychan@yahoo.com.cn

\* 通信作者: 刘素美, 教授, 主要从事海洋生物地球化学专业。E-mail: sumeilu@ouc.edu.cn

迁移与输出的基本动力条件,其减少严重影响了河口及近海生态环境<sup>[20-22]</sup>。近年渤海的生态环境发生巨大变化<sup>[23-29]</sup>,水质恶化、赤潮频发、海洋生态系统失衡、渔业资源衰退等海洋生态问题日趋严重。黄河作为渤海的最大入海径流,对其营养盐的观测与分析,必将有助于渤海生态系统动力学与其生物资源可持续利用研究的深入开展。

2002 年以来黄河水利委员会利用中游干支流上 5 座大型水库调蓄功能实行调水调沙来改善黄河水沙的不和谐关系<sup>[30]</sup>,同时也遏制了下游频繁断流的局面,人类活动逐渐成为黄河下游水沙变化的主控因素。调水调沙短期内的输沙量占全年输沙量的 2/3 以上<sup>[31]</sup>。在短时间内向下游及河口输送大量水沙的同时,大量的营养物质必定也会随径流输送至渤海<sup>[21]</sup>,已有研究表明,在黄河首次调水调沙短短不到一个月的时间,所输送的营养盐通量可能占到当年输送通量的一半左右<sup>[32]</sup>,因此黄河调水调沙短期输送对黄河口邻近海域或者渤海生态环境带来的影响值得关注。

本研究通过 3 年的逐月采样,可以比前人更详细地研究黄河下游水沙及营养盐的变化规律,包括营养盐的浓度变化、营养盐结构状况、营养盐的入海通量等,这些资料将对科学维护黄河口生态环境提供科学依据,对黄河口乃至渤海生态系统的可持续发展有重大意义。

## 2 采样与分析

于 2009—2011 年在黄河下游的山东东营垦利县黄河胜利浮桥站(37°36′17″N, 118°31′49″E)设置取样断面,在断面取 3 个点( $n=3$ ),每月(除 2010 年 1、2 月,2011 年 1 月外)中旬于采样地点采集水样,同时在每一年调水调沙期间做同样观测与分析,具体时间为 2009 年调水调沙(6 月 19—7 月 13 日),2010 年调水调沙中后期(8 月 1—9 日),2011 年 6 月 12、20、25 日,7 月 18 日。每日记录水利部水文局水利信息中心提供的利津水文站径流量(<http://xxfb.hydroinfo.gov.cn/>)。水样用 2.5 L 塑料桶同步采集,每站只取上层水。营养盐样品现场用 0.45  $\mu\text{m}$  的醋酸纤维膜(预先用 1:1 000 HCl 浸泡 24 h,并以 Milli-Q 水洗至中性)过滤,水样加饱和  $\text{HgCl}_2$  避光保存带回实验室待测<sup>[33]</sup>,颗粒物样品由 0.45  $\mu\text{m}$  的醋酸纤维膜和聚碳酸酯膜过滤,冷冻保存,回实验室后 45  $^{\circ}\text{C}$  烘干、称量待测。

水样中溶解态营养盐( $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{SiO}_3\text{-Si}$ )

分别采用 Cd-Cu 还原重氮偶氮法、重氮偶氮法、硅钼蓝法由荷兰 SKALAR 公司 SAN<sup>PLUS</sup> 全自动湿化学分析仪测定,检测限分别是 0.10, 0.03, 0.07  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , 精密度均小于 2%;采用磷钼蓝分光光度法对水样中的  $\text{PO}_4\text{-P}$  进行手工分析<sup>[34]</sup>,检测限与精密度分别是 0.02  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 、1.5%; $\text{NH}_4\text{-N}$  通过次溴酸钠氧化法<sup>[35]</sup>手工测定,检测限与精密度分别是 0.14  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 、3.2%;DIN(溶解无机氮)为  $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$  三者之和;采用碱性过硫酸钾氧化法将氮、磷全部氧化成  $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ ,再由上述方法测定 TDN(溶解态总氮)、TDP(溶解态总磷)的含量<sup>[36]</sup>。DON(溶解有机氮)为 TDN 与 DIN 之差,DOP(溶解有机磷)为 TDP 与  $\text{PO}_4\text{-P}$  之差。TP(总磷)为 TDP 与 TPP(颗粒态总磷)之和。

SPM(悬浮颗粒物浓度)由重量法测定,为醋酸纤维膜上过滤的颗粒物质量与过滤体积之比。颗粒物中磷形态的分析是利用 1  $\text{mol}/\text{dm}^3$  HCl 浸取醋酸纤维膜上的 PIP(颗粒态无机磷),振荡离心取上清液测定其中磷的含量,测定 TPP 前通过 550  $^{\circ}\text{C}$  高温灰化将所有形态磷转变为无机磷形式<sup>[37]</sup>,然后由盐酸提取颗粒物中的磷,POP(颗粒有机磷)为两者浓度之差。水中悬浮物中 BSi(生物硅)的提取采用 NaOH 消化<sup>[38]</sup>聚碳酸酯膜上采集的颗粒物,根据消化液中硅钼比校正计算颗粒物中生物硅含量,铝浓度测定采用<sup>[39]</sup>改进后的铝-荧光镓(Al-LMG)络合荧光光度法<sup>[40]</sup>。黄河下游营养盐的月入海通量由  $Q_i = q_i \times C_i$  估算<sup>[41]</sup>, $q_i$  是该月入海径流量, $C_i$  指该月某营养盐的浓度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 黄河下游水沙、营养盐浓度与入海通量的月变化特征

#### 3.1.1 水沙特征

图 1 是 2009—2011 年黄河利津站监测的逐月水沙量<sup>[42-43]</sup>,其中 2011 年数据通过将全国水雨情信息网(<http://xxfb.hydroinfo.gov.cn/>)提供的利津水文站的每日实时流量取月平均值的方法取得。悬浮颗粒物(SPM)量、输沙量与径流量之间呈显著的同步变化(图 1),随着河流入海径流量的减少,河流的输沙量也相应减少。其中

$$\text{月输沙量}(10^4 \text{ t}) = -223 + 1.755 \times \text{SPM}(\text{g}/\text{dm}^3) \\ (R=0.785, n=22);$$

$$\text{月输沙量}(10^4 \text{ t}) = -965 + 140 \times \text{月径流量}$$

( $10^8 \text{ m}^3$ )( $R=0.921, n=24$ )。

黄河下游输水输沙主要集中在丰水期(7—10月),其他月份水沙入海通量较低,丰水期的水沙通量对全年的总入海水沙起主要贡献,占全年径流量的48%(2009年)、69%(2010年)、53%(2011年)。黄河流域降水量少、蒸发量大,降雨集中在汛期,春灌时段流域下游水的消耗量增加,这样就造成下游来水年内分配特别集中且不均,是枯水期入海水量减少的主要原因。丰水期期间黄河输送的泥沙量占全年的43%(2009年)、84%(2010年)。这是因为黄河悬浮物在各时期的来源不同,枯水期悬浮物主要来自沉积物的再悬浮作用,丰水期悬浮物主要来自地表侵蚀,调水调沙短期内尤为明显。

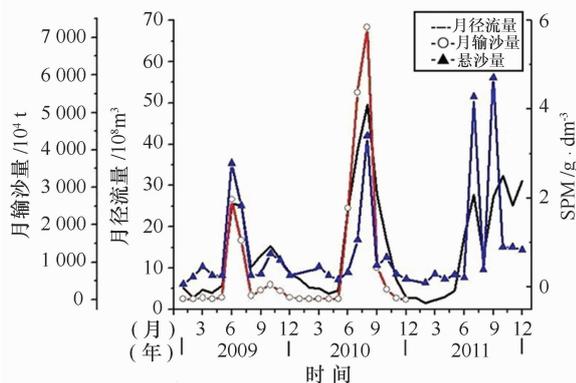


图1 2009—2011年黄河利津水文站月径流量、月输沙量和悬沙量变化

### 3.1.2 氮

黄河下游2009—2011年各营养盐浓度的月际变化如图2所示。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的浓度丰水期变化平稳,枯水期波动较明显,浓度范围分别为 $0.59 \sim 9.70 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $0.05 \sim 25.07 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ,平均值分别为 $2.83$ 、 $3.31 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 。其浓度最高值集中在水温较低的2~4月。由于水温和悬浮物是黄河水体中无机氮形态组成的重要因素<sup>[44-46]</sup>,丰水期降水量增多、水温增高有利于铵氮的稀释和转化,高浓度悬浮物能吸附水体中大量的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、DON,而对 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的吸附量极小,使水体中铵氮所占总无机氮的比重降低。另外,高悬浮颗粒物含量促进硝化作用的进行也可引起铵氮含量的降低<sup>[46]</sup>。因此,径流量较小、SPM较低和微生物的活性降低是枯水期 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度较高的原因。DON约占TDN 7.3%,浓度范围为 $4.84 \sim 61.97 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ,丰水期浓度稍高于枯水期。河流大部分DON来自陆地的冲刷淋溶、

植物的残屑物、沉积物与大气沉降物和浮游植物、大型植物和细菌的分泌物<sup>[47-48]</sup>,丰水期降雨多,植物量丰富,其含量有所升高。

黄河下游DIN全年保持较高浓度(图2),浓度范围为 $190 \sim 393 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ,约占TDN含量的92.6%。其浓度变化也有明显季节性,浓度高值多出现于当年的枯水期月份,而低值则集中在丰水期。黄河下游 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与DIN分布极其相似,从 $\text{NO}_3\text{-N}$ 对DIN的贡献率来看, $\text{NO}_3\text{-N}$ 占有绝对优势,且与TDN分布也大体相同,表明河流中TDN和DIN主要受输入的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 影响, $\text{NO}_3\text{-N}$ 占TDN比例达90%以上。这与流域内农业生产状况<sup>[49]</sup>和化肥使用量密切相关<sup>[50-52]</sup>。化肥农药的大量使用,使农作物栽培过程的农业用水中含有高浓度的氮,这是目前水体DIN浓度高的主要原因。其中一部分被农作物吸收外,其余大部分便会进入江河湖海及地下水体,造成污染。

### 3.1.3 磷

黄河下游水域中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的浓度较低( $<1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ )(见图2), $\text{PO}_4\text{-P}$ 约占总溶解态磷的67.8%,农业施肥、城市污水及大气干湿沉降等人文活动是黄河流域水体中溶解态磷的主要来源。多数磷酸盐矿物在天然水中的溶解度都比较小,且磷酸根易结合形成难溶的化合物,不易流失或流失比较缓慢<sup>[53-54]</sup>。DOP浓度低于 $\text{PO}_4\text{-P}$ ,且多在4、5月份达最高值。颗粒态磷是黄河下游水体中磷的主要化学存在形态,其百分含量约占总磷的91.2%。这与黄河流域高浓度的悬浮颗粒物以及磷在泥沙颗粒上的吸附作用<sup>[55]</sup>有关。TPP与SPM、径流量三者的变化基本同步,说明河流中悬浮颗粒物及颗粒态磷主要来自流域土壤的流失<sup>[49]</sup>。黄河下游悬浮颗粒物中无机磷与总磷的浓度较高<sup>[56-57]</sup>,本次调查中PIP、TPP的平均质量浓度分别为 $16.33$ 、 $21.28 \mu\text{mol}/\text{g}$ 。且渤海沉积物中磷酸盐多由沉积物向上覆水中迁移<sup>[58]</sup>,因而,高浓度的颗粒磷进入渤海,可能对渤海溶解态磷的水平有重要影响。

悬浮颗粒物是氮、磷等营养元素在水体中迁移转化的重要载体,不同赋存形态的磷具有不同的生物有效性。因此磷在悬浮颗粒物和水相中的分布具有重要的环境意义。水体中总磷在溶解态和颗粒态之间的分配可以用分配系数 $K_D = \text{TPP}(\mu\text{mol}/\text{kg})/\text{PO}_4\text{-P}(\mu\text{mol}/\text{dm}^3)$ 来表征。黄河口处 $K_D = 46\,953 \pm 13\,406 (\text{L}/\text{kg})$ ,其中春季最高,夏秋季次之,冬季较低。在本次调查中,当SPM浓度小于 $0.9 \text{ g}/\text{dm}^3$ 时, $K_D$ 值与SPM浓度成反比( $R = -0.615, n = 26$ ),当SPM浓度

大于  $0.9 \text{ g/dm}^3$  时  $K_D$  值变化较不明显,即 SPM 浓度增大到一定值时,磷在颗粒态和溶解态之间的分配受 SPM 影响将减小<sup>[59]</sup>。

### 3.1.4 硅

世界河流中溶解硅酸盐浓度约  $150 \mu\text{mol/dm}^3$ , 生物硅浓度约  $28.0 \mu\text{mol/dm}^3$ , 在河流输送的溶解态硅总量中约有 16% 是以 BSi 形式存在的<sup>[60]</sup>。黄河下游水中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、BSi 的含量分别为  $71.7 \sim 155.9 \mu\text{mol/dm}^3$ 、 $4.6 \sim 191.8 \mu\text{mol/dm}^3$ , 平均分别为  $122.4 \mu\text{mol/dm}^3$ 、 $40.2 \mu\text{mol/dm}^3$  (见图 3), 处于较高水平。黄河下游  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  随时间分布较平稳, 丰水期硅酸盐的浓度高于枯水期。陆地上硅酸盐风化是提供河流溶解和颗粒硅的主要过程, 流域风化强度与河流径流量、温度、机械剥蚀作用等有关<sup>[61-62]</sup>。黄河流域高  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的主要原因是高机械剥蚀率和高化学风化率<sup>[63]</sup>。由于丰水期径流量大、泥沙多的影响, 悬浮颗粒物含量明显增加, 河流中硅浓度的变化与河流中的悬浮颗粒物含量有着密切关系<sup>[64]</sup>, 溶解硅酸盐、生物硅的含量也相应增加, 其中  $\text{BSi}(\mu\text{mol/dm}^3) = 7.2 + 35.4 \times \text{SPM}(\text{g/dm}^3)$  ( $R = 0.986, n = 66$ )。生物硅的含量平均约占硅酸盐与生物硅之和的 20%。因此河流悬浮颗粒物中 BSi 的再生溶解过程是渤海硅收支预算中不可忽略的部分。

### 3.1.5 营养盐的入海通量

黄河下游不同月份各营养盐的入海通量存在巨大差异(见图 2, 3)。总体来看黄河下游营养盐的入海通量随季节有明显变化, 各种营养盐通量均在 7—10 月达到峰值。对黄河下游营养盐月入海通量与月径流量(Q)进行回归分析得到:

$$\text{NH}_4\text{-N}(10^6 \text{ mol}) = 0.75 + 0.18 \times Q(10^8 \text{ m}^3) (R = 0.654, n = 33);$$

$$\text{NO}_2\text{-N}(10^6 \text{ mol}) = 2.288 + 0.014 \times Q(10^8 \text{ m}^3) (R = 0.065, n = 33);$$

$$\text{NO}_3\text{-N}(10^8 \text{ mol}) = 0.231 + 0.285 \times Q(10^8 \text{ m}^3) (R = 0.956, n = 33);$$

$$\text{TDN}(10^8 \text{ mol}) = 0.22 + 0.32 \times Q(10^8 \text{ m}^3) (R = 0.961, n = 33);$$

$$\text{PO}_4\text{-P}(10^6 \text{ mol}) = -0.046 + 0.057 \times Q(10^8 \text{ m}^3) (R = 0.913, n = 33);$$

$$\text{TDP}(10^6 \text{ mol}) = 0.015 + 0.075 \times Q(10^8 \text{ m}^3) (R = 0.734, n = 33);$$

$$\text{TPP}(10^6 \text{ mol}) = -26.32 + 4.68 \times Q(10^8 \text{ m}^3) (R = 0.734, n = 33);$$

$$\text{SiO}_3\text{-Si}(10^8 \text{ mol}) = -0.14 + 0.14 \times Q(10^8 \text{ m}^3) (R = 0.985, n = 33);$$

$$\text{BSi}(10^8 \text{ mol}) = -0.53 + 0.10 \times Q(10^8 \text{ m}^3) (R = 0.743, n = 33).$$

由上述关系式可以看出, 营养盐通量与黄河下游径流量呈线性正相关。表 1 总结了黄河下游氮、磷、硅年入海通量的变化特征, 可以看出丰水期的通量是年通量的主要贡献者。枯水期由于径流量小, 水沙及营养物质的输送通量较低。

丰水期黄河输送的无机氮及硅是渤海氮和硅的主要来源<sup>[65]</sup>, 丰水期期间黄河含沙量高, 巨量泥沙携带高浓度的颗粒态磷入海, 在渤海磷的来源中占主要部分。但是黄河对溶解态磷的输送较不显著。

## 3.2 调水调沙时期黄河下游水沙及营养盐的变化

于 2009 年 6 月 19 日至 7 月 3 日对黄河进行第七次调水调沙, 黄河下游径流量增长迅速(见图 4), 由初期流量  $173 \text{ m}^3/\text{s}$  增至  $3650 \text{ m}^3/\text{s}$  (6 月 30 日), 水体含沙量由  $0.12 \text{ g/dm}^3$  升高数十倍, 达  $5.42 \text{ g/dm}^3$  (6 月 24 日), 河道冲刷效果明显。调水调沙结束后水沙量逐渐减少, 但黄河下游的水沙量要高于调水调沙前。水量峰值明显滞后于沙量峰值, 是因为在调水调沙期间, 通过人工手段协调出库的水沙比例与时间, 来避免“涨冲落淤”的现象<sup>[66]</sup>。调查期间(2009 年 6 月 19 日至 7 月 13 日)黄河下游水沙总入海通量约为  $40.0 \text{ 亿 m}^3$ 、 $0.137 \text{ 亿 t}$ , 平均约占汛期总入海通量的 63%、57%。所以调水调沙短期内水沙输送通量对于河流的入海通量起着决定性作用。2010 年黄河进行了三次调水调沙(6 月 19 日—7 月 8 日、7 月 24 日—8 月 3 日、8 月 11 日—21 日), 在图 1 中水沙含量的变化中有所体现, 6—8 月份黄河水沙量明显高于其他月份。由利津水文站径流量监测数据可知, 黄河下游入海径流量在三次调水调沙过程分别于 7 月 8 日、8 月 1 日、8 月 17 日达到洪峰, 峰值流量高达  $3840 \text{ m}^3/\text{s}$ 。2011 年于 6 月 19 日至 7 月 12 日进行调水调沙(见表 2), 7 月 3 日达最高流量  $3200 \text{ m}^3/\text{s}$ , 含沙量达  $4.80 \text{ g/dm}^3$ 。

黄河下游的悬浮颗粒物浓度很高, 一般在  $0.07 \sim 17.72 \text{ g/dm}^3$ 。2002 年以来利用水库调蓄功能实施调水调沙政策, 汛期在下游淤积严重的河段进行人工扰动, 从而增加入海洪水的挟沙含量。峰值多出现在每年 6—9 月, 2010 年 8 月调水调沙期间高达  $17.72 \text{ g/dm}^3$ , 2009、2010 年平均含沙量分别为  $4.22$ 、 $8.66 \text{ g/dm}^3$ 。

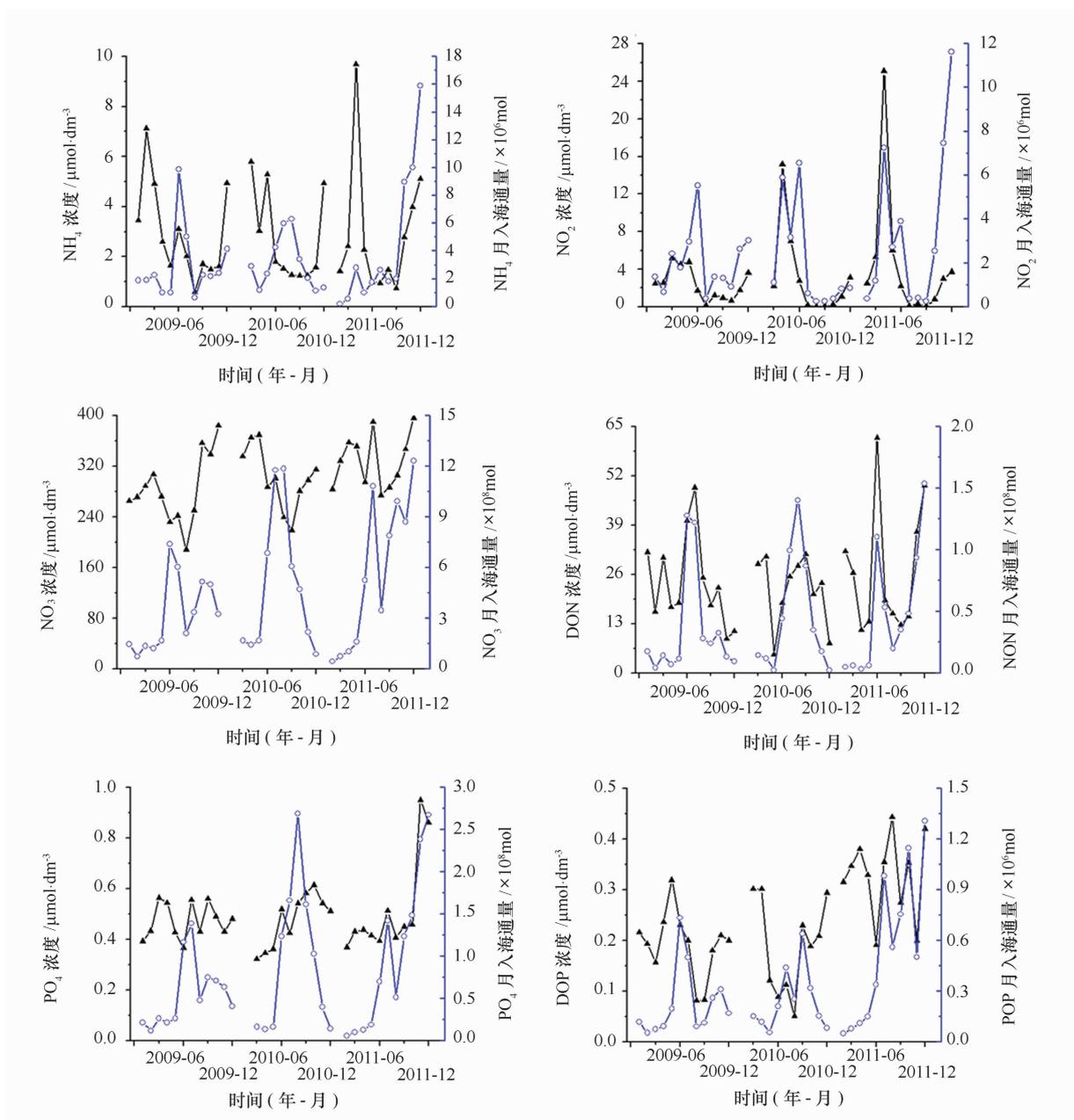


图2 2009—2011年黄河下游各形态营养盐浓度(▲)变化特征和营养盐月入海通量(○)

图5、6与表2所示的是调水调沙期间研究区域的营养盐变化状况,可以看出调水调沙工程对于各营养盐存在一定影响。对比图2可知黄河下游氮营养盐的浓度均低于调水调沙前的水平。在调水调沙运行过程中, $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度呈降低趋势,可能是由于大的径流的稀释作用导致。由于调水调沙初期大的径流造成农田漫滩携带大量无机氮,调水调沙结束后径流量变小,稀释作用减弱<sup>[32]</sup>, $\text{NO}_3\text{-N}$ 、DON、TDN在调水调沙过程呈升高趋势。而2011年调水调沙结束后(7月18日)氮营养盐含量仍保持相

当高的浓度,原因可能是由于此时气温高蒸发量高,采样地点的水位明显降低,水量的减少导致营养盐浓度较高。调水调沙期间DIN所占TDN比例有所下降,约为87.1%。

调水调沙过程中黄河下游溶解态磷的浓度高于调水调沙前的水平(图2,5)。调水调沙初期径流的稀释作用使 $\text{PO}_4\text{-P}$ 处在较低水平( $0.2\ \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 左右),随着水沙量的递增,高浓度悬浮颗粒物携带更多的磷,同时水中悬浮物对磷的吸附—解吸的缓冲作用<sup>[67-68]</sup>使 $\text{PO}_4\text{-P}$ 在大的径流作用下仍维持其浓度水

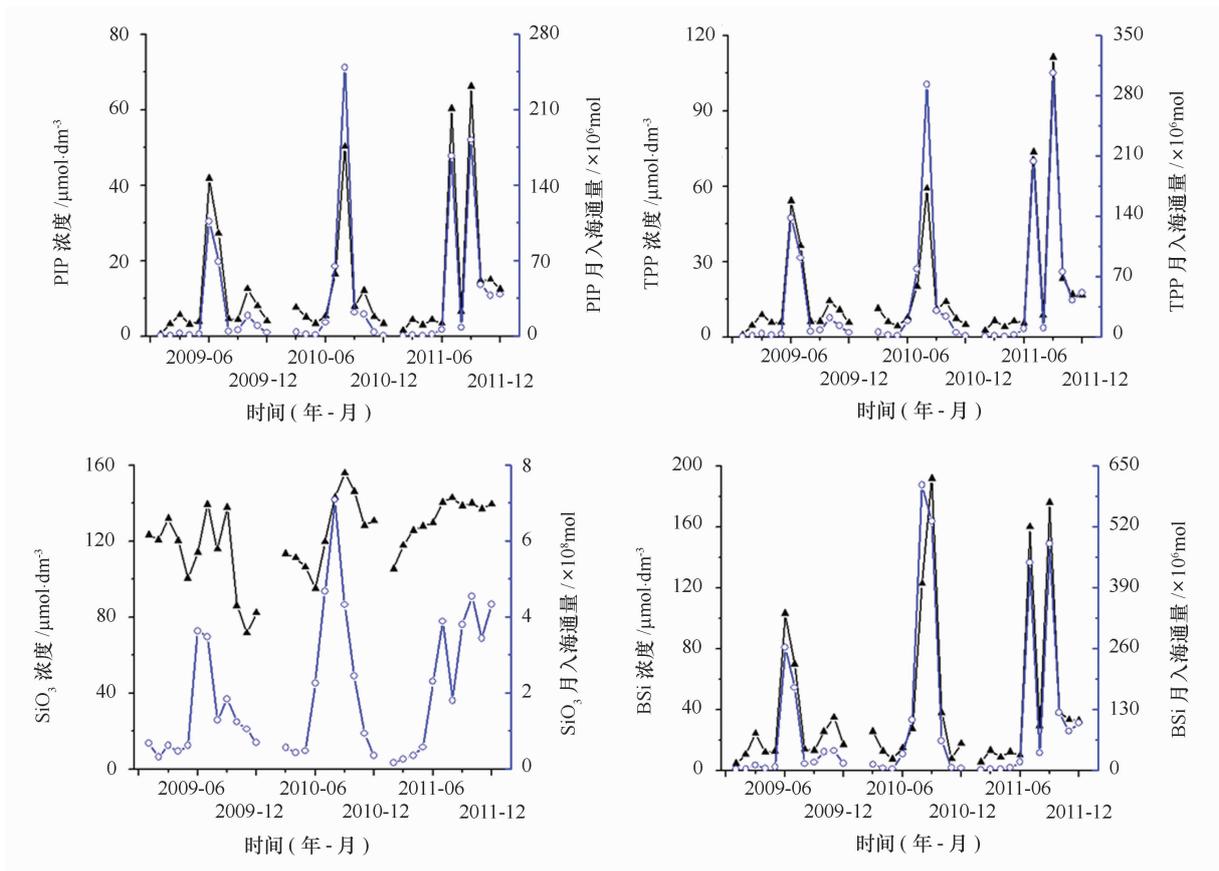


图3 2009—2011年黄河下游各形态营养盐浓度(▲)变化特征和营养盐月入海通量(○)

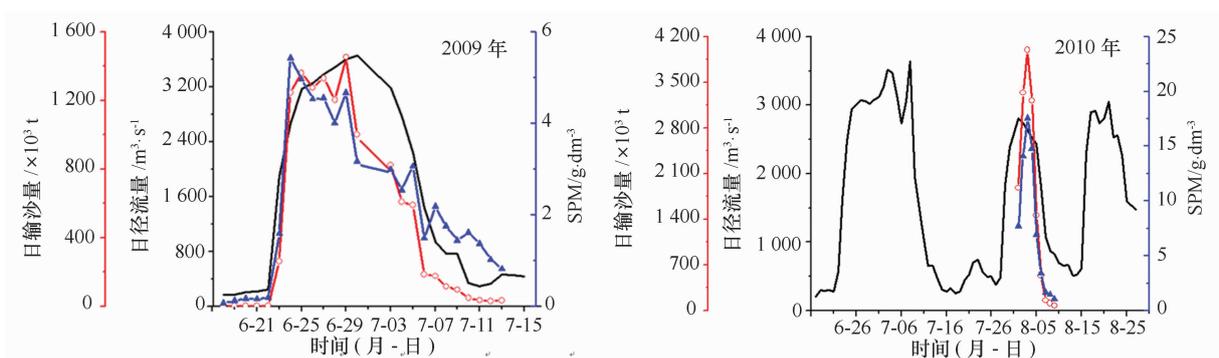


图4 2009—2010年调水调沙期间黄河下游径流量(—)、输沙量(○)和悬沙量(▲)

平( $0.4\sim 0.6 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ),后期径流量减少大大降低了其对  $\text{PO}_4\text{-P}$  的稀释,浓度又有升高的趋势。TDP、DOP 浓度在调水调沙期间呈现阶段性的波动变化,其浓度在调水调沙前期有所升高,结束后随径流量的减少而降低。颗粒态磷的变化与 SPM 呈正相关,调水调沙过程中颗粒态磷的浓度约升高 3~30 倍(2009 年),颗粒态磷的含量由  $1.73 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  增至  $88.0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$  (2011 年),而 2010 年 TPP 浓度高达  $212.4 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ 。颗粒态磷占总磷的比例也由

91.2% 升高至 97.2%,溶解态磷的组成比例变化不大。调水调沙时期分配系数  $K_D$  达最低值,说明磷在颗粒态中的含量相对减少。

由 3.1.4 节可知 BSi 的浓度与 SPM 有明显相关性,调水调沙过程中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、BSi 的浓度明显呈先上升后降低的趋势(见图 6)。调水调沙结束后, $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度较调水调沙之前的稍高,说明黄河下游的悬沙量影响黄河下游硅的分布,再悬浮作用将底层富含 BSi 的沉积物包括硅藻残骸重新带入水体参与循

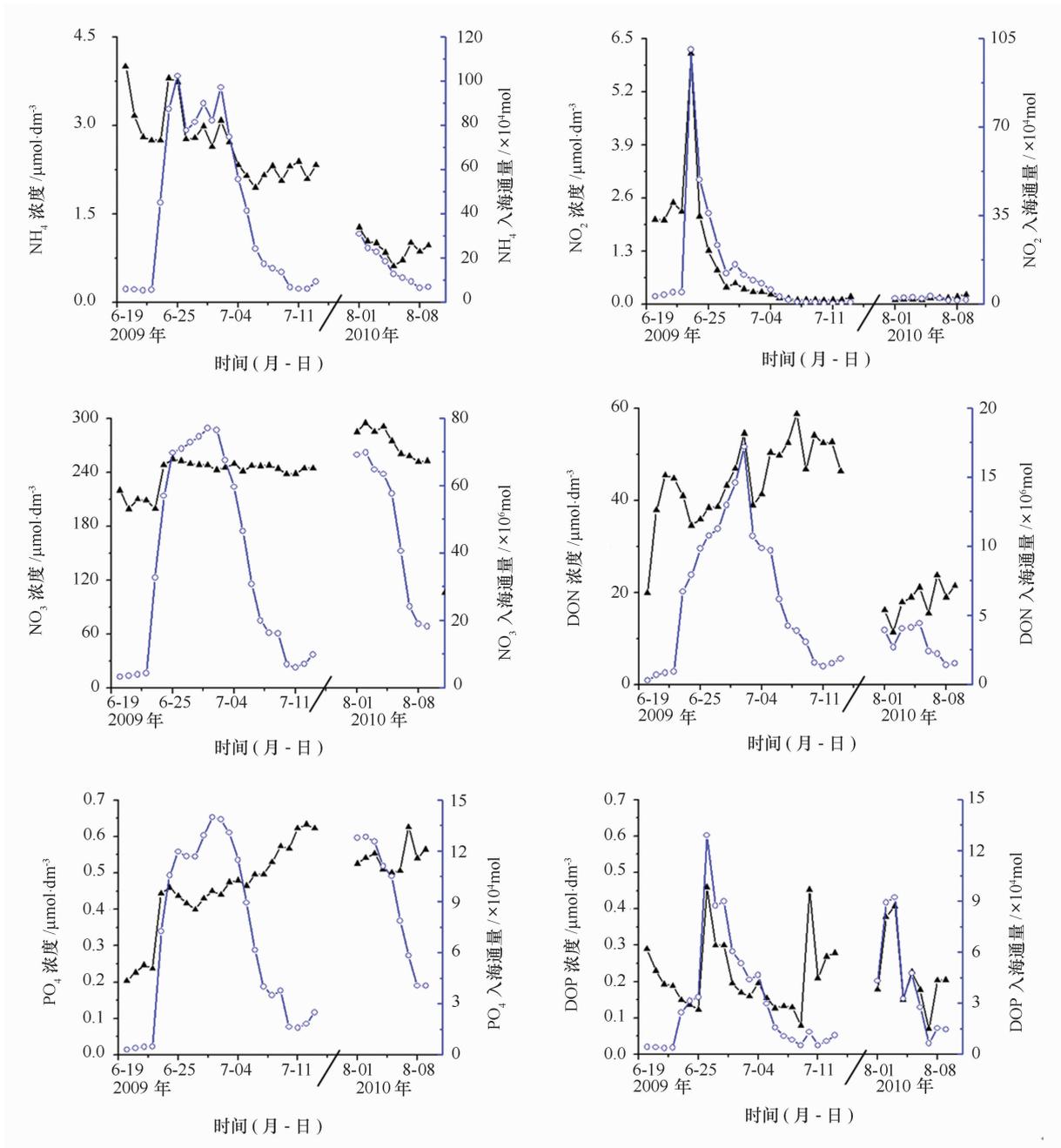


图5 2009、2010年黄河调水调沙期间下游营养盐变化特征(溶解态营养盐浓度(▲)及入海通量(○))

环<sup>[69]</sup>。期间生物硅的含量约占硅酸盐与生物硅的比例迅速升高,约为 14.6%~79.1%。

调水调沙期间营养盐的日入海通量与日径流量的关系为:

$$NH_4-N(10^4 \text{ mol}) = -6.04 + 0.26Q(10^6 \text{ m}^3) (R = 0.859, n = 35);$$

$$NO_2-N(10^4 \text{ mol}) = -0.35 + 0.04Q(10^6 \text{ m}^3) (R = 0.592, n = 33);$$

$$NO_3-N(10^6 \text{ mol}) = -0.588 + 0.259Q(10^6 \text{ m}^3) (R$$

$$= 0.993, n = 35);$$

$$TDN(10^6 \text{ mol}) = -0.739 + 0.298Q(10^6 \text{ m}^3) (R = 0.998, n = 35);$$

$$PO_4-P(10^4 \text{ mol}) = 0.424 + 0.045Q(10^6 \text{ m}^3) (R = 0.985, n = 35);$$

$$TDP(10^4 \text{ mol}) = 0.099 + 0.069Q(10^6 \text{ m}^3) (R = 0.966, n = 35);$$

$$TPP(10^4 \text{ mol}) = -295.5 + 10.7Q(10^6 \text{ m}^3) (R = 0.796, n = 32);$$

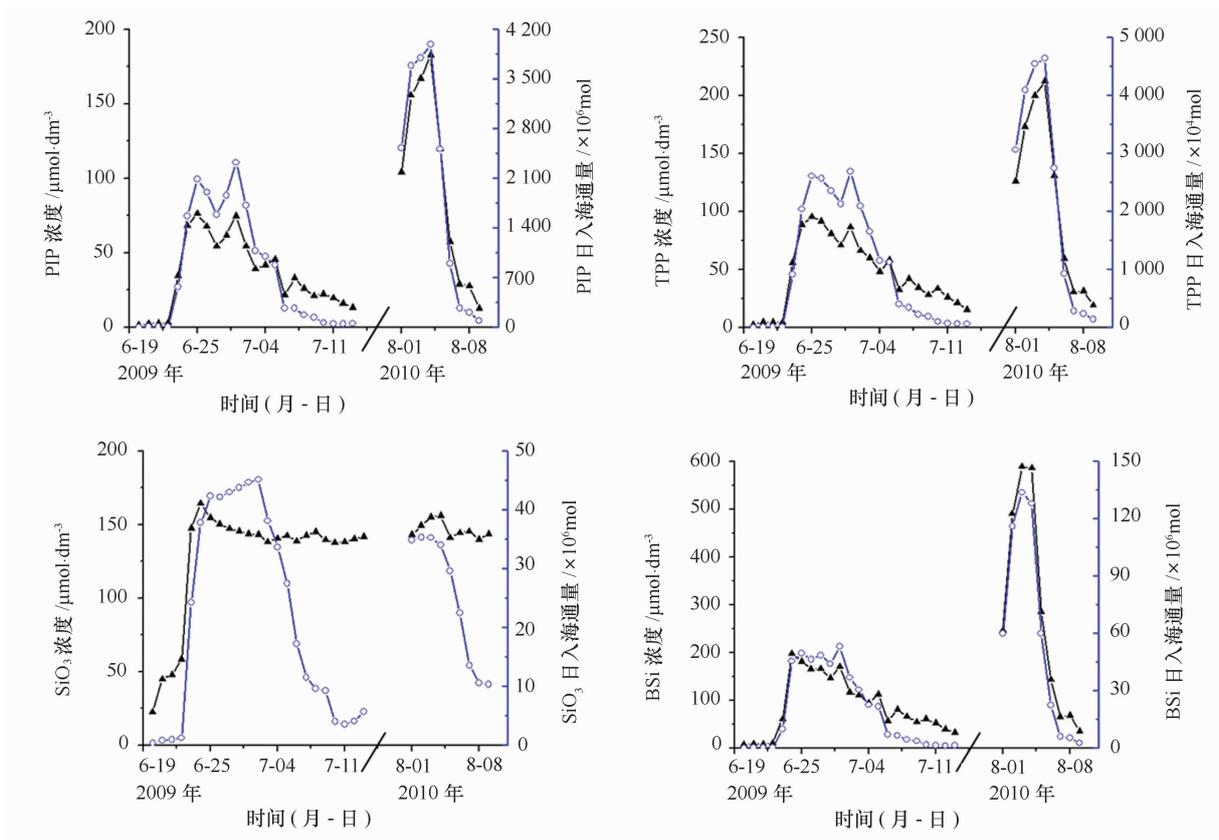


图 6 2009、2010 年黄河调水调沙期间下游营养盐变化特征(溶解态营养盐浓度(▲)及入海通量(○))

$SiO_3-Si(10^6 \text{ mol}) = -0.85 + 0.15Q(10^6 \text{ m}^3) (R = 0.997, n = 35);$

$BSi(10^6 \text{ mol}) = -5.33 + 0.18Q(10^6 \text{ m}^3) (R = 0.902, n = 30).$

可以看出调水调沙期间营养盐的入海通量与径流量的相关系数更高,其中 2009 年调水调沙 25 d 内 TDN、TDP、TPP、 $SiO_3-Si$ 、BSi 的输送量分别约为  $11.7 \times 10^8 \text{ mol}$ 、 $2.63 \times 10^6 \text{ mol}$ 、 $265 \times 10^6 \text{ mol}$ 、 $5.74 \times 10^8 \text{ mol}$ 、 $5.04 \times 10^8 \text{ mol}$ ,分别占全年输送量的 27.2%、29.2%、89.5%、35.9%、84.0%。黄河调水调沙进行的时间直接决定着全年径流量的分布,从而影响营养盐通量在全年的分配<sup>[21]</sup>。

### 3.3 黄河输入的营养盐对渤海生态系统的影响

黄河口近岸海域及莱州湾的盐度变化、叶绿素浓度的变化与黄河径流的季节变化有很好的相关性<sup>[22,67-68]</sup>,这说明黄河的径流输入的确影响周边近岸海域的生态环境。无机氮和无机磷是水域营养水平的主要评价指标,黄河下游高浓度 DIN<sup>[72-73]</sup> 及  $SiO_3-Si$ 、低浓度  $PO_4-P$  导致高氮磷比(353~1 647)、高硅磷比(111~508)、低硅氮比(0.10~0.71),黄河

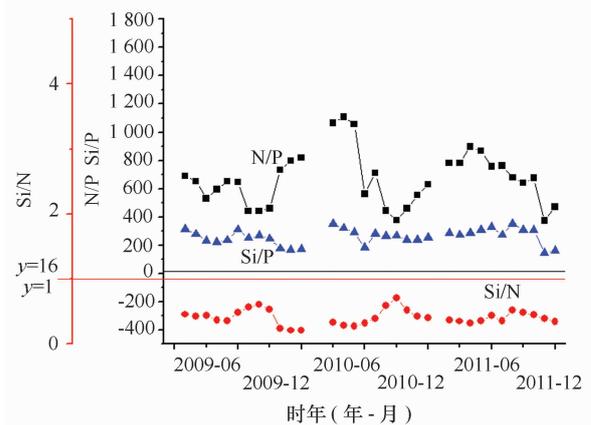


图 7 黄河下游 DIN、 $PO_4-P$ 、 $SiO_3-Si$  之间的比值变化

的输入导致黄河口及近岸海域浮游植物的生长受到磷的限制<sup>[23,74]</sup>。河流径流量变化导致其营养盐输送<sup>[75]</sup>的差异和营养盐结构的变化,而营养盐结构是赤潮发生的重要调控因素<sup>[76-77]</sup>,见图 7, $Si/P$ 、 $Si/N$  丰水期偏高, $N/P$  丰水期其比值较低。调水调沙对黄河下游营养盐的结构有显著的影响,在此期间  $SiO_3-Si$ 、 $PO_4-P$  的浓度明显升高,而 DIN 的浓度降低,导致  $Si/P$ 、 $Si/N$  值升高,而  $N/P$  明显偏低。因此调水调沙

短时期营养盐结构的变化可能会对黄河口近岸及渤海海域初级生产力、浮游生物生物量和群落结构变化等存在潜在的影响<sup>[21,78]</sup>。

根据2008—2009年渤海航次溶解态营养盐数据<sup>[58]</sup>,由各水柱中营养盐浓度梯形积分求得平均含量后,在渤海海区进行面积积分<sup>[79]</sup>,计算得渤海水体中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、TDN、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、TDP、 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 储量分别为 $1.45 \times 10^{10} \text{ mol}$ 、 $4.18 \times 10^{10} \text{ mol}$ 、 $2.20 \times 10^8 \text{ mol}$ 、 $5.43 \times 10^8 \text{ mol}$ 、 $1.22 \times 10^{10} \text{ mol}$ ,再由本研究得出的黄河下游营养盐入海通量的结果可知,黄河营养盐年入海通量对渤海水体营养盐储量的相对贡献有2%~27%,其中贡献最大的是 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ ,贡献最小的是 $\text{PO}_4\text{-P}$ 。此外海河、滦河等径流输送<sup>[80]</sup>,地下水输送<sup>[81-82]</sup>、大气沉降等其他陆源输入,及水体营养盐再生、沉积物—水界面的释放<sup>[58]</sup>等过程也是渤海营养盐的重要来源。

将本研究得出的黄河下游营养盐数据与文献报道的历史数据<sup>[48-49,83-86]</sup>比较,可见近年来黄河下游

的氮营养盐浓度在人类与自然因素影响下不断增高,溶解态磷的含量几乎不变,硅酸盐的浓度有所下降(表3)。已有研究发现近年渤海营养盐状况为磷、硅减少而氮增加<sup>[23-26]</sup>,这种变化可能是由于黄河入海径流量下降造成的<sup>[23-26,87]</sup>。黄河的营养盐结构均发生了显著变化,表现为N/P比值升高,Si/N降低(表3),渤海海区营养盐结构比例相应变化<sup>[23,27-28]</sup>。若按此趋势继续演化,可能会造成水域磷和硅限制。营养盐的供应状况会对近岸海域浮游植物的群落结构产生调节作用<sup>[88]</sup>。河口和近岸海域的富营养化和甲藻赤潮的频发与近年来人类活动输入的氮、磷等营养盐的急剧增加和溶解硅的下降产生的营养盐结构变化有关。渤海海区营养盐结构的变化<sup>[23,27-28]</sup>,导致了甲藻的占优及绿藻在特定时期的普遍出现<sup>[29]</sup>。近海过量的氮供应及高N/P且持续升高使黄河口邻近海域生态系统对磷的浓度变化十分敏感,营养盐结构将向更加不平衡的方向演变<sup>[73,89]</sup>。

表1 2009—2011年黄河下游水沙及营养盐入海通量的特征

|  | 年入海通量 |      |       | 汛期入海通量(7—10月) |       |       | 汛期输送比例/% |      |      |
|--|-------|------|-------|---------------|-------|-------|----------|------|------|
|  | 2009  | 2010 | 2011  | 2009          | 2010  | 2011  | 2009     | 2010 | 2011 |
| 径流量/ $\times 10^8 \text{ m}^3$                   | 132.9 | 193  | 188.3 | 63.98         | 133.2 | 100.3 | 48       | 69   | 53   |
| 输沙量/ $\times 10^8 \text{ t}$                     | 0.561 | 1.67 | —     | 0.239         | 1.4   | —     | 43       | 84   | —    |
| TDN/ $\times 10^8 \text{ mol}$                   | 43    | 65   | 75    | 19            | 38    | 34    | 43       | 59   | 45   |
| TDP/ $\times 10^6 \text{ mol}$                   | 9     | 14   | 18    | 4             | 9     | 8     | 46       | 62   | 44   |
| TPP/ $\times 10^6 \text{ mol}$                   | 296   | 554  | 772   | 128           | 426   | 597   | 43       | 77   | 77   |
| $\text{SiO}_3\text{-Si}/\times 10^8 \text{ mol}$ | 16    | 28   | 28    | 8             | 19    | 14    | 49       | 66   | 51   |
| BSi/ $\times 10^8 \text{ mol}$                   | 6     | 17   | 14    | 2             | 13    | 11    | 42       | 79   | 77   |

注:“—”表示无数据。

表2 2011年调水调沙前(6-12)、初(6-20)、中(6-25)、后(7-18)期黄河下游的水文特征与营养盐浓度变化

| 月-日  | 径流量<br>$/\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ | SPM<br>$/\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ | $\text{NH}_4\text{-N}$ | $\text{NO}_2\text{-N}$ | $\text{NO}_3\text{-N}$ | DIN | DON  | TDN | $\text{PO}_4\text{-P}$ | DOP  | TDP  | TPP  | PIP  | POP  | $\text{SiO}_3\text{-Si}$ | BSi |
|------|--|---|------------------------|------------------------|------------------------|-----|------|-----|------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------|-----|
|      |  |   |                        |                        |                        |     |      |     |                        |      |      |      |      |      |                          |     |
| 6-12 | 139                                      | 0.22                                    | 0.99                   | 2.19                   | 295                    | 298 | 62.0 | 360 | 0.39                   | 0.19 | 0.58 | 5.6  | 3.4  | 2.2  | 130                      | 11  |
| 6-20 | 81                                       | 0.08                                    | 0.85                   | 1.88                   | 284                    | 287 | 9.9  | 297 | 0.25                   | 0.36 | 0.62 | 1.7  | 1.3  | 0.4  | 65                       | 6   |
| 6-25 | 2 163                                    | 4.80                                    | 1.06                   | 2.84                   | 263                    | 267 | 23.9 | 291 | 0.54                   | 0.37 | 0.92 | 88.0 | 81.5 | 6.5  | 142                      | 177 |
| 7-18 | 263                                      | 4.29                                    | 0.95                   | 0.13                   | 390                    | 391 | 19.2 | 410 | 0.51                   | 0.35 | 0.87 | 73.6 | 60.3 | 13.4 | 140                      | 158 |

表3 黄河下游利津站营养盐浓度( $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ )历年变化

| 年代                        | $\text{NO}_3\text{-N}$ | DIN   | DON   | $\text{PO}_4\text{-P}$ | DOP  | $\text{SiO}_3\text{-Si}$ | N/P | Si/N |
|---------------------------|------------------------|-------|-------|------------------------|------|--------------------------|-----|------|
| 1984—1986 <sup>[13]</sup> | 121                    | 127   | /     | 0.36                   | /    | 296                      | 352 | 2.33 |
| 1987 <sup>[90]</sup>      | 174                    | /     | /     | 0.36                   | /    | 102                      | 483 | 0.59 |
| 2001 <sup>[86]</sup>      | 260.6                  | 281.4 | 40.2  | 0.42                   | 0.29 | 122                      | 670 | 0.43 |
| 2002 <sup>[32]</sup>      | 312.7                  | 334.2 | 81.83 | 0.5                    | 0.35 | 129.5                    | 668 | 0.39 |
| 2009—2011(本文)             | 303.6                  | 310.3 | 24.34 | 0.49                   | 0.24 | 122.4                    | 670 | 0.41 |

注:“/”表示无数据。

## 4 结论

黄河下游入海水沙及营养盐输送有明显的季节变化,丰水期的径流输送在全年入海通量上占绝对优势,径流量与 SPM 存在正相关性。溶解无机氮是溶解总氮的主要存在形式,NO<sub>3</sub>-N 占 TDN 比例高达 90% 以上。无机氮的浓度多呈丰水期低、枯水期高。化肥的大量使用造成的高氮农业用水,是水体氮浓度高的主要原因。PO<sub>4</sub>-P 是溶解态磷的主要存在形态,溶解态磷酸盐浓度较低且随时间变化不明显,是因为磷肥中磷酸根易形成难溶的化合物不易流失,且悬浮颗粒物对磷酸盐有缓冲作用。颗粒态磷是水体中磷的主要存在形式,平均占 91% 以上,总磷浓度随水体悬浮物量的增加而增加,丰水期浓度远远高于枯水期。由于黄河流域物理剥蚀与化学风化作用及蒸发作用较强,河流中硅的含量处于较高水平。颗粒态营养盐(磷与生物硅)的含量与水中含沙量呈正相关。丰水期 N/P 比值较低,枯水期偏高,Si/P、Si/N 则相反。

调水调沙短期内,黄河下游的水沙与营养盐浓

度、组成均有明显变化。径流的稀释作用使 NO<sub>2</sub>-N 和 NH<sub>4</sub>-N 浓度呈降低趋势。由于大的径流造成农田漫滩携带大量无机氮,NO<sub>3</sub>-N、DIN、DON、TDN 在调水调沙期间有所升高,且氮营养盐浓度低于调水调沙前的水平。溶解态磷、硅的浓度较调水调沙前有所升高。调水调沙过程中颗粒态营养盐的浓度升高数倍。Si/P、Si/N 值升高,而 N/P 明显偏低。营养盐在调水调沙不到一个月内的输送量占全年输送量的 27%~90%。调水调沙的实施使人类对黄河下游物质入海的主导作用愈加显著,其对渤海生态系统的影响有待进一步研究。

随着社会经济的不断发展和近年来黄河水沙通量的减少,黄河下游溶解无机氮浓度显著升高而溶解无机磷变化不大,硅酸盐的浓度有所下降,导致 N/P 比值升高,Si/N 比值下降。营养盐的供应状况会对近岸海域浮游植物的群落结构产生调节作用,过量的氮供应及高 N/P、Si/P 值,可能使黄河口近岸海域的营养结构将向着更加不平衡的方向转变。

## 参考文献:

- [1] Abal E G, Bunn S E, Dennison W C. Healthy Waterways Healthy Catchments: Making the Connection in South East Queensland[M]. Brisbane: Moreton Bay Waterways and Catchments Partnership, 2005: 240.
- [2] Turner R E, Rabalais N N, Justic D, et al. Global patterns of dissolved N, P and Si in large rivers[J]. Biogeochemistry, 2003, 4: 297—317.
- [3] Syvitski J P M, Vorosmarty C J, Kettner A J, et al. Impact of Humans on the Flux of Terrestrial Sediment to the Global Coastal Ocean[J]. Science, 2005, 308: 376—380.
- [4] Bohlke J K, Denver J M. Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, atlantic coastal plain, maryland. [J]. Water Resources Research, 1995, 31(9): 2319—2339.
- [5] Moffat A S. Global nitrogen overload problem grows critical[J]. Science, 1998, 279: 988—989.
- [6] Norman E Peters, Michel Meybeck. Water quality degradation effects on freshwater availability: impacts of human activities[J]. International Water Resources Association Water International, 2000, 25 (2): 185—193.
- [7] Halpern B S, Selkoe K A, Micheli F, et al. Evaluating and ranking the vulnerability of global marine ecosystems to anthropogenic threats[J]. Conservation Biology, 2007, 21: 1301—1315.
- [8] Halpern B S, Walbridge S, Selkoe K A, et al. A global map of human impact on marine ecosystems[J]. Science, 2008, 319, 948—952.
- [9] Hodgkin E P, Hamilton B H. Fertilizers and Eutrophication in Southwestern Australia—Setting the Scene[J]. Fertilizer Research, 1993, 36: 95—103.
- [10] Jorgensen B B, Richardson K, et al. Eutrophication in Coastal Marine Ecosystems[M]// Coastal and Estuarine Studies. Washington DC: American Geophysical Union, 1996, 52: 272.
- [11] Rast W, Thornton J A. Trends in Eutrophication Research and Control. [J]. Hydrological Processes, 1996, 10: 295—313.
- [12] Billen G, Garnier J. River basin nutrient delivery to the coastal sea: Assessing its potential to sustain new production of non-siliceous algae[J]. Marine Chemistry, 2007, 106: 148—160.
- [13] Zhang J. Chemical trend of national rivers in China; Huanghe and Changjiang[J]. AMBIO, 1995, 24: 274—278.
- [14] Xia Xinghui, Zhou Jingsong, Yang Zhifeng. Nitrogen contamination in the Yellow River Basin of China[J]. Environ. Qual. 2002, 31: 917—925.
- [15] Chen Jingsheng, He Dawei, Zhang Na, et al. Characteristics of and human influence on nitrogen contamination in Yellow River system, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2004, 93: 125—138.
- [16] Li Z H, Wang H M, Han G D, et al. Review on the flow-break in the lower reaches of Yellow River[J]. Ecology and Environment, 2007, 16

- (2): 686—690.
- [17] Saito Y, Yang Z S, Hori K. The Huanghe (Yellow River) and Changjiang (Yangtze River) deltas: a review on their characteristics, evolution and sediment discharge during the Holocene[J]. *Geomorphology*, 2001, 41: 219—231.
- [18] Wang H, Yang Z, Saito Y, et al. Stepwise decreases of the Huanghe (Yellow River) sediment load (1950-2005): impacts of climate change and human activities[J]. *Glob Planet Change*, 2007, 57: 331—354.
- [19] 樊辉,刘艳霞,黄海军. 1950—2007年黄河入海水沙通量变化趋势及突变特征[J]. *泥沙研究*, 2009, 5: 9—16.
- [20] Fan H, Huang H. Response of coastal marine eco—environment to river fluxes into the sea: a case study of the Huanghe (Yellow) River mouth and adjacent waters[J]. *Mar Environ Res*, 2008, 65:378—387.
- [21] Liu Sumei, Li Lingwi, Zhang Guiling, et al. Impacts of human activities on nutrient transports in the Huanghe (Yellow River) estuary[J]. *Journal of Hydrology*, 2012 (430/431):103—110.
- [22] 赵鹏,江文胜,毛新燕,等. 2000—2005年莱州湾盐度的变化及其主要影响因素[J]. *海洋与湖沼*, 2010, 41(1):12—23.
- [23] Zhang J, Yu Z G, Raabe T, et al. Dynamics of inorganic nutrient species in the Bohai Sea waters[J]. *Journal of Marine System*, 2004, 44: 189—212.
- [24] Liu Sumei, Zhang Jing, Chen Hongtao, et al. Benthic nutrient recycling in shallow coastal waters of the Bohai Sea[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2004, 22 (4): 365—372.
- [25] Wang Xiulin, Cui Zhengguo, Guo Quan, et al. Distribution of nutrients and eutrophication assessment in the Bohai Sea of China[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2009, 27(1): 177—183.
- [26] Liu Sumei, Li Lingwei, Zhang Zhinan. Inventory of nutrients in the Bohai[J]. *Continental Shelf Research*, 2011, 31:1790—1797.
- [27] Liu S M, Zhang J, Gao H W, et al. Historic changes in flux of materials and nutrient budgets in the Bohai[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2008, 27:1—17.
- [28] Ning X, Lin C, Su J, et al. Long-term environmental change and the responses of the ecosystems in the Bohai Sea during 1960—1996[J]. *Deep-Sea Research II*, 2010, 57: 1079—1091.
- [29] 孙军,刘东艳,杨世民,等. 渤海中部和渤海海峡及邻近海域浮游植物群落结构的初步研究[J]. *海洋与湖沼*, 2002, 33(5): 461—471.
- [30] 李国英. 黄河第三次调水调沙试验[J]. *人民黄河*, 2004, 26(10):1—8.
- [31] 杨作升,李国刚,王厚杰,等. 55年来黄河下游逐日水沙过程变化及其对干流建库的响应[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2008, 28(6): 9—18.
- [32] 姚庆祯,于志刚,王婷,等. 调水调沙对黄河下游营养盐变化规律的影响[J]. *环境科学*, 2009,30(12): 3534—3540.
- [33] Gerhard Kattner. Storage of dissolved inorganic nutrients in seawater: poisoning with mercuric chloride[J]. *Marine Chemistry*, 1999, 67:61—66.
- [34] Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M. *Methods of Seawater Analysis*[M]. Weinheim: 3rd Edition; WILEY—VCH Verlag GmbH, 1999: 203—223.
- [35] 高凤鸣. 用次溴酸钠氧化法测定海水中氨氮的研究[J]. *海洋湖沼通报*, 1980, 4: 41—47.
- [36] 于志刚. 海水中溶解有机磷的测定方法[J]. *海洋学报*, 1999, 21 (5): 142—147.
- [37] Aspila K I, Agemian H, Chan A S Y. A semi-automated method for the determination of organic and total phosphate in sediments[J]. *Analyst*, 1976, 101:187—197.
- [38] Ragueneau O, Savoye N, Yolanda D A, et al. A new method for the measurement of biogenic silica in suspended matter of coastal waters: Using Si : Al ratios to correct for the mineral interference[J]. *Continental Shelf Research*, 2005, 25: 697—710.
- [39] Ren J L, Zhang J, Luo J Q. Improved fluorimetric determination of dissolved aluminium by micelle—enhanced lumogallion complex in natural waters [J]. *The Royal Society of Chemistry: The Analyst*, 2001, 126: 698—702.
- [40] Hydes D J, Liss P S. Fluorimetric method for the determination of low concentrations of dissolved aluminium in natural waters[J]. *Analyst*, 1976, 101: 922—931.
- [41] Parcom. Principles of the comprehensive study on riverine inputs [C]. Lisbon: Annex 9, Tenth Meeting of the Paris Commission, 1988:15—17.
- [42] 中华人民共和国水利部. 中国河流泥沙公报, 2009 [R]. 北京:中国水利水电出版社, 2010.
- [43] 中华人民共和国水利部. 中国河流泥沙公报, 2010 [R]. 北京:中国水利水电出版社, 2011.
- [44] 余晖,张学青,张曦,等. 黄河水体颗粒物对硝化过程的影响研究[J]. *环境科学学报*, 2004, 24(4) :595.
- [45] 李恭臣,夏星辉. 黄河无机氮形态组成影响因素的灰色关联度分析[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*. ,2005,41(6):632—635.
- [46] Xia X H, Yang Z F, Huang G, et al. Nitrification in natural waters with high suspended—solid content—study for the Yellow River[J]. *Chemosphere*, 2004, 57: 1017—1029 .
- [47] Campbell J L, Hornbeck J W, McDowell W H, et al. Dissolved organic nitrogen budgets for upland, forested ecosystems in New England[J]. *Biogeochemistry*, 2000, 49(2): 123—142.
- [48] 陈法锦,贾国东,陈建芳,等. 河流可溶性有机氮研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2010, 29(1):83—88.
- [49] 段水旺,章申. 中国主要河流控制站氮、磷含量变化规律初探[J]. *地理科学*, 1999, 19 (5) : 411—416.

- [50] Zhang J. Biogeochemistry of Chinese estuarine and coastal waters: nutrients, trace metals and biomarkers[J]. *Reg Environ Change*, 2002, 3: 65—76.
- [51] 孟伟,于涛,郑丙辉,等. 黄河流域氮磷营养盐动态特征及主要影响因素[J]. *环境科学学报*,2007,27(12):2046—2051.
- [52] Yu Tao, Meng Wei, Edwin Ongley, et al. Long-term variations and causal factors in nitrogen and phosphorus transport in the Yellow River, China[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2010, 86: 345—351.
- [53] Haygarth P M, Jarvis S C. Transfer of Phosphorus from Agricultural Soils[J]. *Advances in Agronomy*, 1999, 66:195—249.
- [54] 张经. 关于陆—海相互作用的若干问题[J]. *科学通报*, 2011, 56(24): 1956—1966.
- [55] 陈淑珠, 钱红, 张经. 沉积物对磷酸盐的吸附与释放[J]. *青岛海洋大学学报*,1997: 413—418.
- [56] 李玲伟,刘素美,周召千,等. 渤海中南部沉积物中生源要素的分布特征[J]. *海洋科学*, 2010,34(11): 59—68.
- [57] Li Y, Yu J. Geochemical characteristics of phosphorus near the Huanghe River Estuary[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 1999, 17: 359—365.
- [58] Liu Sumei, et al. Inventory of nutrients in the Bohai[J]. *Continental Shelf Research*, 2011, 31:1790—1797.
- [59] Fang T H. Partitioning and behaviour of different forms of Phosphorus in the Tanshui Estuary and one of its tributaries, Northern Taiwan[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1999, 50:689—701.
- [60] Conley D J. Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997,42(4):774—777.
- [61] Gaillardet J, Dupre B, Louvat P, et al. Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of large rivers[J]. *Chemical Geology*, 1999, 159(1/4):3—30.
- [62] Jennerjahn T C, Knoppers B A, Weber F L, et al. Factors controlling dissolved silica in tropical rivers[C]. Venugopalan Ittekkot. *The silicon cycle: human perturbation and impacts on aquatic systems*. Island Press. 2006: 29—51.
- [63] 李晶莹,张经. 中国主要流域盆地风化剥蚀率的控制因素[J]. *地理科学*, 2003, 4:434—440.
- [64] 程和琴,李茂田. 河流入海溶解硅通量的变化及其影响河流入海溶解硅通量的变化及其影响——以长江为例[J]. *长江流域资源与环境*, 2001,10(6):558—563.
- [65] Yu Zhigang, Mi Tiezhu, Yao Qingzhen, et al. Nutrients concentration and changes in decade-scale in the central Bohai Sea[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2001,20(1):65—75.
- [66] 李国英. 黄河调水调沙[J]. *中国水利*, 2002,24(11):29—33.
- [67] 石晓勇,史致丽,于恒,等. 黄河口磷酸盐缓冲机制的探讨[J]. *海洋与湖沼*, 1999, 30(2):193—198.
- [68] Patriek W H, Khalid R A. Phosphate release and sorption by soils and sediments: Effects of aerobic and anaerobic conditions[J]. *Science*, 1974, 186:53—55.
- [69] Treguer P, Gueualey A, Kamatani A. Biogenic Silica and Particulate organic matter from the Indian sector of the Southern Ocean[J]. *Marine Chemistry*, 1988,23:167—180.
- [70] Wang Chunlei, Tang Jiakui, Wang Houmao, et al. Analysis of the seasonal variation of the Yellow River flux and the chlorophyll concentration in Laizhou Bay in 2007[C]. 2010 Second IITA International Conference on Geoscience and Remote Sensing: 310—314.
- [71] Wang Yucheng, Liu Zhe, Gao Huiwang, et al. Response of salinity distribution around the Yellow River mouth to abrupt changes in river discharge[J]. *Continental Shelf Research*, 2011, 31: 685—694.
- [72] Liu S M, Hong G H, Zhang J, et al. Nutrient budgets for large Chinese estuaries[J]. *Biogeosciences*, 2009, 6: 2245—2263.
- [73] Smith S V, Swaney D P, Talaue-McManus L, et al. Humans, hydrology, and the distribution of inorganic nutrient loading to the ocean[J]. *BioScience*, 2003, 53: 235—245.
- [74] Turner R E, Rabalais N N, Zhang Z N. Phytoplankton biomass, production and growth limitation on the Huanghe (Yellow River) continental shelf[J]. *Continental Shelf Research*, 1990,10 (6):545—571.
- [75] Maestrini S Y, Breret M, Berland B R, et al. Nutrients limiting the algal growth potential (AGP) in the Po River Plume and an adjacent area, Northwest Adriatic Sea: Enrichment bioassays with the test algae. *Nitzschia closterium* and *Thalassiosira Pseudonana*[J]. *Estuaries*, 1997,20 (2):416—429.
- [76] Hodgkiss I J, Ho K C. Are changes in N : P ratios in coastal waters the key to increased red tide blooms[J]. *Hydrobiologia*, 1997,352: 141—147.
- [77] Howarth R W. An assessment of human influences on inputs of nitrogen to the estuaries and continental shelves of the north Atlantic Ocean[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1998, 52: 213—223.
- [78] 刘晓彤,刘光兴. 2009 年夏季黄河口及其邻近水域网采浮游植物的群落结构[J]. *海洋学报*, 2012. 34(1):153—162.
- [79] Chen ChenTung Arthur. Distributions of nutrients in the East China Sea and the South China Sea connection[J]. *Journal of Oceanography*, 2008 (64):737 —751.
- [80] Liu Hao. Fate of three major rivers in the Bohai Sea: A model study[J]. *Continental Shelf Research*, 2011,31:1490—1499.
- [81] Peterson R N, Burnett W C, Taniguchi M, et al. Radon and radium isotope assessment of submarine groundwater discharge in the Yellow River

- delta, China[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008;113, C09021. doi:10.1029/2008JC004776.
- [82] Chen J, Taniguchi M, Liu G, et al. Nitrate pollution of groundwater in the Yellow River delta, China[J]. *Hydrogeology Journal*, 2007, 15: 1605—1614.
- [83] Zhang J, Huang W W, Liu M G, et al. Eco—social impact and chemical regimes of large Chinese rivers—a short discussion[J]. *Wat. Res.*, 1994,28(3): 609—617.
- [84] 张经. 中国主要河口的生物地球化学研究[M]. 北京:海洋出版社,1997: 208—209.
- [85] 吕中秀,张红进. 东营市水污染状况及防治对策[J]. *黄河三角洲研究*,2000,3:50—52.
- [86] 张晓晓,姚庆祯,陈洪涛,等. 黄河下游营养盐浓度季节变化及其入海通量研究[J]. *中国海洋大学学报*,2010, 40(7):82—88.
- [87] 于志刚,米铁柱,谢保东,等. 二十年来渤海生态环境参数的演化和相互关系[J]. *海洋环境科学*,2000,16(1):15—19.
- [88] Cadee G C. Recurrent and changing seasonal patterns in phytoplankton of the westernmost inlet of the Dutch Wadden Sea from 1969 to 1985[J]. *Mar Biol*, 1986, 93: 281—289.
- [89] Turner R E, Rabalais N N. 1994. Coastal eutrophication near the Mississippi river delta[J]. *Nature*, 368: 619—621.
- [90] Zhang Shuo. The Biogeochemistry of a Large Turbid River: The Huanghe and its Delta[J]. *Hamburg*, 1992,38(1/2):53—68.

## Monthly variation of nutrient concentrations and fluxes in the lower Huanghe River: under the influence of artificial floods

CHEN Peipei<sup>1</sup>, LIU Sumei<sup>1</sup>, ZHANG Guiling<sup>1</sup>, LI Lingwei<sup>1</sup>, GU Peipei<sup>1</sup>, CAO Xiuhong<sup>1</sup>

(1. *Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*)

**Abstract:** Observations were carried out at the lower reaches of the Huanghe River to analyze dissolved and particulate nutrient elements from 2009 to 2011. The results show that the concentrations of various N forms were lower in the flood season than those in the dry season. Dissolved inorganic nitrogen (DIN) was the predominant species of TDN. Particulate phosphorus was the major form of phosphorus affected by high content of suspended particulate matter. Phosphate represented 68% of TDP. Both silicate and biogenic silicon were higher in the flood season than those in the dry season. The BSi was 20% of the sum of BSi and SiO<sub>3</sub>-Si. Particulate phosphorus and biogenic silica had a positive correlation with SPM. Nutrient composition was characterized by high N/P and Si/P ratios and low Si/N ratio. In the past decades, dissolved inorganic nitrogen concentrations increased, dissolved phosphorus concentrations remained at a stable level, and silicate concentrations slightly decreased. Nutrient transport fluxes from the river into the Bohai show significantly seasonal changes. Water discharge, sediment load and nutrient fluxes in the flood season accounted for 42%~84% of the annual loads. The concentrations and composition of nutrients had an obvious change during the water-sediment regulation event. Abundant water, sediment and nutrient were transported to the Huanghe estuary and the adjacent Bohai during the water-sediment regulation event. The concentrations of N and ratios of DIN/PO<sub>4</sub>-P decreased, while the concentrations of P and Si and the ratios of SiO<sub>3</sub>-Si/PO<sub>4</sub>-P and SiO<sub>3</sub>-Si/DIN increased, the proportion of particulate phosphorus and BSi showed a distinct rise. It is expected that high terrestrial inputs transported by the Yellow River during the water-sediment regulation will lead to an extensive impact on the ecological system of the Bohai.

**Key words:** nutrients; particulate phosphorus; biogenic silica; water-sediment regulation; Huanghe River; Bohai Sea