

长江水体溶解态无机氮和磷现状及长期变化特点*

江涛^{1,2} 俞志明¹ 宋秀贤¹ 曹西华¹ 袁涌铨¹

(1. 中国科学院海洋研究所生态与环境重点实验室 青岛 266071;

2. 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 于 2006 年 2、5、8 和 11 月对长江从攀枝花至河口和上游的两条支流雅砻江和嘉陵江的溶解态无机氮(NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N)和磷酸盐(PO_4^{3-} -P)进行了取样调查,同时结合长江营养盐的历史数据,分析了长江水体中溶解态无机氮、磷的长期变化特点。结果表明,长江 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、DIN(包括 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N)和 PO_4^{3-} -P 浓度从上游到下游显示出增加趋势,但存在季节差异; NO_2^- -N 浓度总体较低,在长江中下游(武汉—南京)浓度较高。长江从上游到下游 DIN 通量的变化主要受径流量的影响,从上游到下游单位面积年产 N 量逐渐升高; PO_4^{3-} -P 输送通量从上游往下游呈增加趋势,也主要受径流量控制,但从季节变化来讲, PO_4^{3-} -P 的月输送通量受其浓度的控制更加明显。自 20 世纪 60 年代来,长江水体中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、DIN 和 PO_4^{3-} -P 的浓度都处于缓慢上升趋势,但到 80 年代上升速度明显加快;不同阶段 DIN 和 PO_4^{3-} -P 的季节变化特点也不尽相同,反映了其来源的差异。目前,长江水体中溶解态无机氮、磷浓度与国内及国际河流相比处于中等水平。

关键词 氮,磷,输送通量,长江

中图分类号 Q178

人类活动影响导致进入河流中 N 和 P 量的增加,从而使河口和近海海域发生富营养化,这在初级生产力和浮游植物生物量的增加上得到体现(Philippart *et al.*, 2000; Borum *et al.*, 1996),在时机成熟时还可能爆发有害水华(Harmful Algal Blooms, HABs)并造成底层水体缺氧。长江是中国第一大河,其年平均流量达到 $9.04 \times 10^{11} \text{m}^3$,占世界第四(Chen *et al.*, 2006)。长江流域农业耕地占中国总耕地面积的 24%,农作物产量的 35%,农业总产值的 32%和工业总产值的 34.5%(Liu *et al.*, 2003)。在工农业快速发展的压力下,长江流域面临着严重的环境恶化,如长江中下游湖泊和长江口海域的富营养化日益显著。长江向长江口海域输送了大量的营养盐,如在 1998 年,部分地由于当年洪水的原因,溶解态无机氮(DIN)和磷酸盐

(PO_4^{3-} -P)的输送通量达到 174.6×10^4 和 2.3×10^4 t (Shen *et al.*, 2009)。

关于长江水体 N 和 P 的调查研究主要集中在 20 世纪 80 年代以后。沈志良(1997)率先于 1986 年和 1988 年调查了长江干流营养盐浓度和输送通量;Zhang 等(1999)研究了 1997 年平水期长江水体 N、P 浓度和人类活动对其的影响;Li 等(2007)分析了 1998 年以前长江水体营养盐浓度和输送通量的长期变化及其对河口生态系统的影响;沈志良等(2003, 2004)和 Shen 等(2009)对 1997—1998 年长江水体 N 和 P 的浓度、通量及其分布特征进行了研究。但近年来有关长江水体 N、P 营养盐现状的报道少见。本文于 2006 年 2、5、8 和 11 月对长江干流从攀枝花到河口及上游两条支流(雅砻江和嘉陵江)进行了调查,研

* 国家基金委“创新研究群体科学基金”,41121064 号;国家 973 项目,2010CB428706 号;中国科学院方向性项目,KZCX2-YW-208 号和国家 863 计划专题项目,2008AA09Z107 号。江涛, E-mail: jiangtaojnu@163.com

通讯作者: 俞志明, 研究员, 博士生导师, E-mail address: zyu@qdio.ac.cn

收稿日期: 2011-12-31, 收修改稿日期: 2012-02-28

究了长江水体中各种形态的溶解态无机氮(NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N)和磷酸盐(PO_4^{3-} -P)的现状,讨论了其分布和季节变化特点,并对营养盐浓度的长期变化进行了分析。

1 调查与方法

根据长江流域的特点,对长江干流上、中、下游的 8 个采样点(包括攀枝花、重庆、宜昌、武汉、九江、大通、南京和上海(河口))和长江上游的两支流(雅砻江和嘉陵江)进行取样分析,分别于 2006 年 2、5、8 和 11 月进行了 4 次调查。采样点均设在城市中心区的上游,尽可能避免城市排污干扰。雅砻江和嘉陵江的采样地点位于两支流与干流交汇处上游且远离城市中心区。每一断面设左、中、右 3 个站位,左、右 2 个站位设在河道宽度的 1/3 处,远离沿岸污染带;各断面营养盐浓度为所设 3 个站位营养盐浓度的平均值。水样经事先在高温下灼烧处理过的 Whatman GF/F 玻璃纤维素膜过滤,加氯仿固定,冰冻保存,待用于各种营养盐的分析。按照《海洋调查规范》(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,2007),硝酸盐(NO_3^- -N)用镉铜还原法,亚硝酸盐(NO_2^- -N)用重氮-偶氮法,氨氮(NH_4^+ -N)用靛酚兰法,磷酸盐(PO_4^{3-} -P)用钼钼兰法。溶解态无机氮(DIN)为 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 之和。大通水文站的径流量、溶解态无机氮和磷酸盐等历史数据来自长江水利委员会(1962—1984)¹⁾。

营养盐月通量按下式计算:

$$F=C \times Q \times f \quad (1)$$

F 为营养盐的月输送通量(mol); C 为各断面该月营养盐浓度平均值($\mu\text{mol/L}$); Q 为该断面月径流量(m^3); f 为单位换算系数。

营养盐年通量为四个季度的月通量之和。本文以大通站的营养盐输送通量代表长江的总输送通量。

2 结果与讨论

2.1 长江溶解态无机氮和磷浓度的季节变化和迁移

长江水体中各种形态的溶解态无机氮和磷酸盐的季节变化和迁移如图 1 所示。 NH_4^+ -N 浓度表现出明显的季节变化(图 1a),冬季(2月)和秋季(11月),从上游到下游浓度持续增加,其浓度在雅砻江最低,分别为 3.3 和 3.2 $\mu\text{mol/L}$,到河口达到最大值,分别为

24.4 和 13.5 $\mu\text{mol/L}$ 。春季(5月)和夏季(8月),长江沿程 NH_4^+ -N 无明显变化规律,且其浓度较低,浓度范围分别是 1.9—4.9 $\mu\text{mol/L}$ 和 2.4—5.3 $\mu\text{mol/L}$ 。不同季节长江 NH_4^+ -N 平均浓度以冬季最高,为 13.8 $\mu\text{mol/L}$;秋季次之,其浓度为 8.2 $\mu\text{mol/L}$;春季和夏季分别为 3.0 和 3.5 $\mu\text{mol/L}$,约为冬季的 1/4。长江水体中 NO_2^- -N 浓度(图 1b)总体较低,也表现出一定的季节变化,但不如 NH_4^+ -N 明显。各季节长江 NO_2^- -N 平均浓度以秋季最高,为 1.8 $\mu\text{mol/L}$;冬季和春季次之,其浓度分别为 1.6 和 1.4 $\mu\text{mol/L}$;夏季 0.9 $\mu\text{mol/L}$,为秋季的一半。沈志良等(2003)和 Duan 等(2008)也得出了枯水期长江水体 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 浓度显著高于丰水期的结论。长江水体 NO_3^- -N 浓度(图 1c)表现出明显的季节变化,其变化趋势与 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 的季节变化相反,以春、夏季较高,秋、冬季较低,即丰水期高于枯水期浓度,这与 Duan 等(2008)的结果存在明显的不同。 NO_3^- -N 浓度最大值出现在夏季武汉断面,浓度为 148 $\mu\text{mol/L}$,该浓度也为全年所有调查站位的最大值。各季节长江 NO_3^- -N 平均浓度以夏季最高,达到 104 $\mu\text{mol/L}$;其次为春季和冬季,分别为 87 和 81 $\mu\text{mol/L}$;秋季最低,为 56 $\mu\text{mol/L}$ 。

长江沿程 NH_4^+ -N 的年平均浓度在上游较低,从上游到下游逐渐增加,在九江达到一个次高值(9.7 $\mu\text{mol/L}$),到达河口时浓度最高,为 10.7 $\mu\text{mol/L}$ 。长江各站位 NO_2^- -N 年平均浓度在中下游(武汉—南京)较高,上游除嘉陵江外(1.7 $\mu\text{mol/L}$),其他站位浓度较低。各站位 NO_3^- -N 年平均浓度从上游到下游增加趋势明显,浓度最低值出现在雅砻江(17 $\mu\text{mol/L}$),最高值出现在入海口(114 $\mu\text{mol/L}$)。徐开钦等(2004)研究表明, NO_3^- -N 浓度从重庆到九江一直呈现增加趋势,随后由于鄱阳湖水的稀释作用, NO_3^- -N 浓度下降并保持稳定,这与本研究结果相似,即长江上游(攀枝花至宜昌) NO_3^- -N 增幅较大,至九江一直呈现增加趋势,随后出现波动,但到入海口其浓度再次升高。DIN 的季节变化和迁移(图 1d)与 NO_3^- -N 相似,因为 NO_3^- -N 是 DIN 的主要形式,但秋、冬季 NH_4^+ -N 浓度在中下游增加幅度较大,成为 DIN 的重要组成部分,如在冬季河口 NH_4^+ -N 占 DIN 浓度的 18%。

长江水体 PO_4^{3-} -P 浓度(图 1e)季节变化明显,各季节平均浓度以冬、秋季较高,分别为 1.8 和 1.6 $\mu\text{mol/L}$;春、夏季浓度较低,分别为 0.7 和 0.8 $\mu\text{mol/L}$ 。

1) 长江水利委员会,1962—1984. 长江年鉴(内部资料)

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度从上游到下游有增加的趋势, 但波动较大。各站位 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 年平均浓度在雅砻江和嘉陵江最低, 但在攀枝花浓度较高, 达到 $1.2 \mu\text{mol/L}$ 。攀枝花是我国重要的矿业城市, 据报道, 其工业废水排放量达 $5.06 \times 10^7 \text{ t}$, 丰水期在城区内金沙江各断面总磷超标率达到 100%(滕彦国等, 2001)。在本调查中攀枝花断面在冬季和秋季出现水色偏黑的现象, 故推测 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度较高可能与攀枝花上游的采矿业有关。沈志良(2006)得出, 长江干流沿程 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度变化不大, 枯水期其浓度在 $0.12\text{—}0.53 \mu\text{mol/L}$ 之间变化, 丰水期变化范围为 $0.17\text{—}0.34 \mu\text{mol/L}$; 徐开钦等(2004)于 1998 年 11 月和 1999 年 11 月的调查结果也显示出长江干流沿程 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度均低于 $0.8 \mu\text{mol/L}$, 其浓度峰值出现在重庆—宜昌段; Liu 等(2003)于 1997 年 4—5 月的调查结果同样表明, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度峰值出现在重庆—宜昌段, 其最高浓度超过 $2 \mu\text{mol/L}$, 明显高于以上二者的最高浓度; 本研究结果显示, 长江干流 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 年平均浓度从重庆($0.9 \mu\text{mol/L}$)到宜昌($1.5 \mu\text{mol/L}$)增长较快, 高值区主要集中在宜昌以下(重庆—宜昌河段未做调查), 最大值出现在九江, 达到 $1.8 \mu\text{mol/L}$ 。本研究中长江干流 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度(图 1)明显高于沈志良(2006)和徐开钦等(2004)的结果。

2.2 长江各站位溶解态无机氮、磷年输送通量

针对大通以上流域各站位的 DIN 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 输送通量进行讨论, 各站位对应的月平均径流量、年平均径流量和流域面积(集水面积)如表 1 所示。重庆和宜昌以上流域面积分别占大通以上流域面积的 41%和 59%, 但其径流量分别占 36%和 48%, 低于其面积比, 这可能受上游区域降水量较小的影响所致。长江 DIN 浓度在丰水期高于枯水期, 故其输送通量的季节变化更加显著, 如宜昌 DIN 输送通量在丰水期 5、8 月约为 $3 \times 10^9 \text{ mol}$, 而在枯水期 2、11 月约为 $1 \times 10^9 \text{ mol}$, 仅约为丰水期的 1/3, 其他站位 DIN 输送通量的季节变化也与此相似(表 2)。长江从上游到下游 DIN 通量的变化主要受径流量的影响, 例如在 11 月, 宜昌径流量为大通径流量的 48%, 其 DIN 月输送通量为后者的 44%; 在 5 月, 宜昌径流量为大通径流量的 35%, 其 DIN 月输送通量为后者的 32.9%。本文对长江从嘉陵江到大通各站位年径流量(表 1)与 DIN 年输送通量(表 2)的线性拟合结果显示 $r^2=0.988(P<0.01)$, 表明径流量与 DIN 通量存在显著的正相关关系, 与沈志良(2004)的研究结果一致。沈志良(2004)得出, 在枯水期(11—12 月), 从攀枝花至长江下游 DIN 通量逐渐增加,

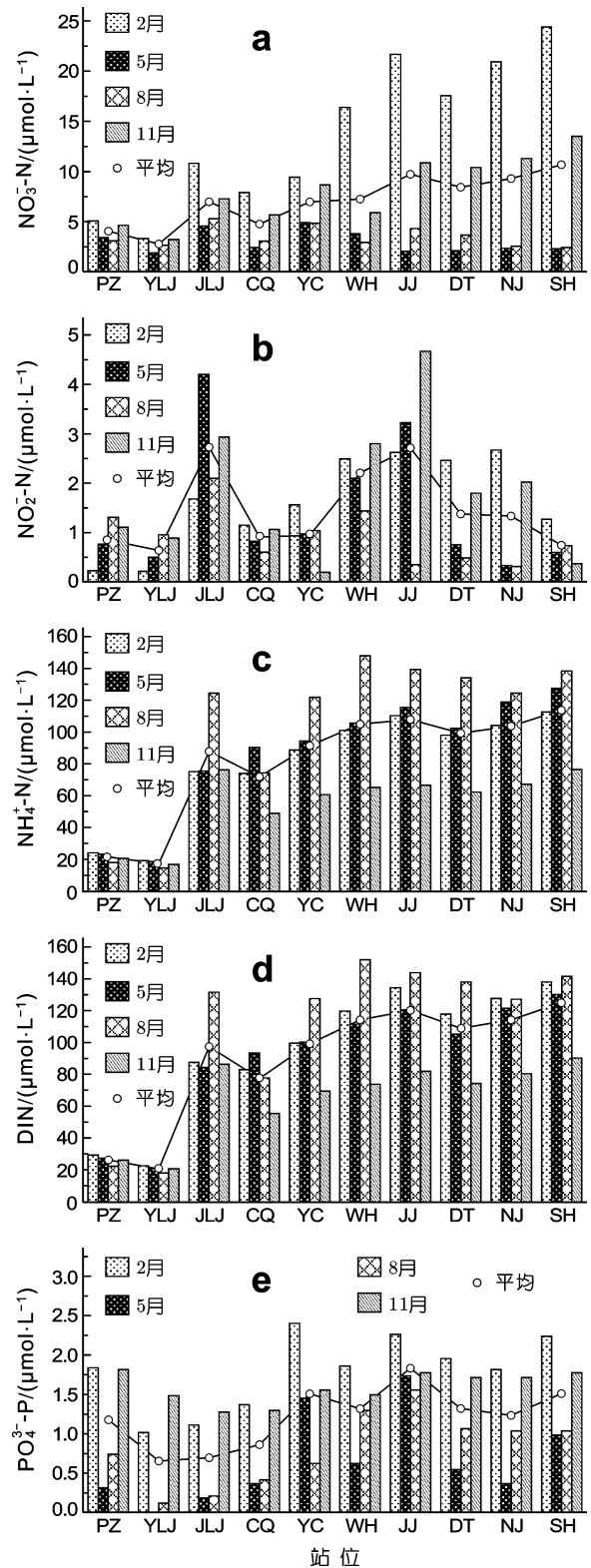


图 1 长江溶解态无机氮、磷浓度的季节变化和迁移
Fig.1 Distribution and seasonal variations of dissolved inorganic nitrogen and phosphate in the Changjiang River
PZ 攀枝花; YLJ 雅砻江; JLJ 嘉陵江; CQ 重庆; YC 宜昌; WH 武汉; JJ 九江; DT 大通; NJ 南京; SH 上海

通量增加主要集中在中游河段, DIN 通量从宜昌到大通由 4.9 kg/s 增加到 21.8 kg/s; 与此相似, 本研究结果表明, 枯水期(以 2006 年 11 月为例)DIN 输送通量增加也主要集中在中游河段, DIN 通量从宜昌到大通由 6.4 kg/s 增加到 14.4 kg/s(数据未给出)。长江流域从上游到下游单位面积产 N 量逐渐升高, 主要原因是越往下游区域, 人类活动的影响就越严重, 如城市化程度增强, 工业废水与生活污水排放量增加, 养殖业与种植业密度升高等。

长江 PO_4^{3-} -P 输送通量从上游往下游呈增加趋势(表 3), 主要受径流量控制, 同时也存在异常现象, 如在 5 月, 宜昌 PO_4^{3-} -P 输送通量超过汉口, 这主要由浓度的剧烈变化造成, 但从季节变化来讲, PO_4^{3-} -P 输送通量受其浓度的控制更加明显, 如在 2 月和 11 月, 大通 PO_4^{3-} -P 输送通量分别为 5.5×10^7 和 5.7×10^7 mol,

要高于径流量较大的 5 月 PO_4^{3-} -P 通量, 略低于 8 月。长江 PO_4^{3-} -P 输送通量从重庆到宜昌再到武汉急剧上升, 主要归因于水体 PO_4^{3-} -P 浓度和水流量的迅速增大(表 1、图 1)。徐开钦等(2004)观察到磷酸盐浓度(未做通量计算)从上游直到宜昌附近持续增加, 其认为可能与该区间内洗涤剂、磷矿厂、居民生活的污水排放以及农业生产施肥有关。相关研究表明(Owens, 1970; Perona *et al.*, 1999), 水体中的磷浓度受点源污染的影响较大, 但有关长江流域水体磷来源的研究较少, 尚需进一步调查研究。总的来讲, 长江流域从上游到下游单位面积年产 P 量逐渐升高, 尤其是从重庆到宜昌再到汉口增幅较大(表 3)。

2.3 长江溶解态无机氮、磷浓度长期变化特点

本研究采用大通水文站的溶解态无机氮和磷酸盐年平均浓度的长期变化进行分析。长江大通站

表 1 长江各站位平均径流量($10^3 \text{ m}^3/\text{s}$)和集水面积(10^5 km^2)(2006 年)
Tab.1 The averaged discharge ($10^3 \text{ m}^3/\text{s}$) and catchment area (10^5 km^2) in the Changjiang River Drainage (2006)

站位	2月		5月		8月		11月		全年		集水面积	
	流量	比例(%)	流量	比例(%)	流量	比例(%)	流量	比例(%)	流量	比例(%)	面积	比例(%)
嘉陵江 ¹⁾	0.6	5.1	2.0	6.5	0.8	3.0	0.8	5.6	1.2	5.5	1.6	9.2
重庆 ²⁾	3.2	27.7	4.7	15.1	7.5	27.3	5.0	36.4	6.4	29.0	6.9	40.7
宜昌	4.7	40.2	10.8	34.5	9.2	33.6	6.6	47.5	8.8	40.0	10.1	59.0
汉口	9.9	85.1	23.2	74.1	19.7	72.0	11.6	84.3	17.0	77.2	14.9	87.3
大通	11.6	100.0	31.3	100.0	27.4	100.0	13.8	100.0	22.0	100.0	17.1	100.0

1) 嘉陵江的径流量、集水面积采用北碚水文站数据, 以下相同

2) 重庆的径流量、集水面积采用朱沱水文站数据, 以下相同

表 2 长江各站位 DIN 输送通量(10^9 mol)和单位面积年产 N 量[$\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$](2006 年)
Tab.2 The DIN flux (10^9 mol) and areal yields [$\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{y})$] in the Changjiang River Drainage (2006)

站位	2月		5月		8月		11月		全年		
	通量	比例(%)	通量	比例(%)	通量	比例(%)	通量	比例(%)	通量	比例(%)	产 N 量
嘉陵江	0.1	3.8	0.5	5.2	0.3	2.8	0.2	6.5	3.9	5.0	25.0
重庆	0.6	19.5	1.2	13.4	1.6	15.4	0.7	27.2	15.4	19.7	22.2
宜昌	1.1	34.0	2.9	32.9	3.2	31.1	1.2	44.4	28.9	36.8	28.7
汉口	2.9	86.5	6.9	78.5	8.1	79.3	2.2	83.6	64.3	82.0	43.2
大通	3.3	100.0	8.8	100	10.2	100.0	2.7	100.0	78.4	100.0	46.0

表 3 长江各站位 PO_4^{3-} -P 输送通量(10^7 mol)和单位面积年产 P 量[$\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$](2006 年)
Tab.3 The PO_4^{3-} -P flux (10^7 mol) and areal yields [$\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{y})$] in the Changjiang River Drainage (2006)

站位	2月		5月		8月		11月		全年		
	通量	比例(%)	通量	比例(%)	通量	比例(%)	通量	比例(%)	通量	比例(%)	产 P 量
嘉陵江	0.2	2.9	0.1	2.2	0.05	0.6	0.3	4.2	2.2	2.8	0.14
重庆	1.1	19.4	0.5	10.1	0.8	10.7	1.7	27.5	14.7	18.8	0.21
宜昌	2.7	49.4	4.2	91.7	1.5	19.7	2.6	43.1	36.1	46.2	0.36
汉口	4.5	81.1	3.9	84.6	6.9	87.7	4.5	73.5	64.6	82.6	0.43
大通	5.5	100.0	4.1	100.0	7.1	100.0	5.7	100.0	78.2	100.0	0.46

NO_3^- -N, NO_2^- -N, DIN 和 PO_4^{3-} -P 的浓度, 自 20 世纪 60 年代来都处于上升趋势, 但到 80 年代上升速度明显加快(图 2)。段水旺等(2000)分析了 1998 年以前水体 N 浓度的长期变化, 认为长江水体 DIN 尤其是 NO_3^- -N 浓度的上升趋势一直存在。Yan 等(2003)报道, 1997 年大通站 NO_3^- -N 年平均浓度约为 $100 \mu\text{mol/L}$; 而沈志良等(2003)调查结果表明, 1997 年枯水期大通站 NO_3^- -N 浓度为 $59.8 \mu\text{mol/L}$, 1998 年丰水期浓度为 $55.1 \mu\text{mol/L}$, 其平均浓度($57.5 \mu\text{mol/L}$)低于 Yan 等(2003)的结果。本研究结果显示, 2006 年大通站 NO_3^- -N 年平均浓度为 $99 \mu\text{mol/L}$, 与 Yan 等(2003)的报道相差甚小, 但这是否表明近 10 年来长江水体中 NO_3^- -N 浓度变化不大? 由于不同研究的调查次数、时间和方法的差异以及调查资料较少, 这一论断尚不能确定, 需进一步进行调查和研究。

早期的研究认为流域农田无机氮肥施用量和生活污水排放量的增加是导致长江 DIN 浓度增长的主

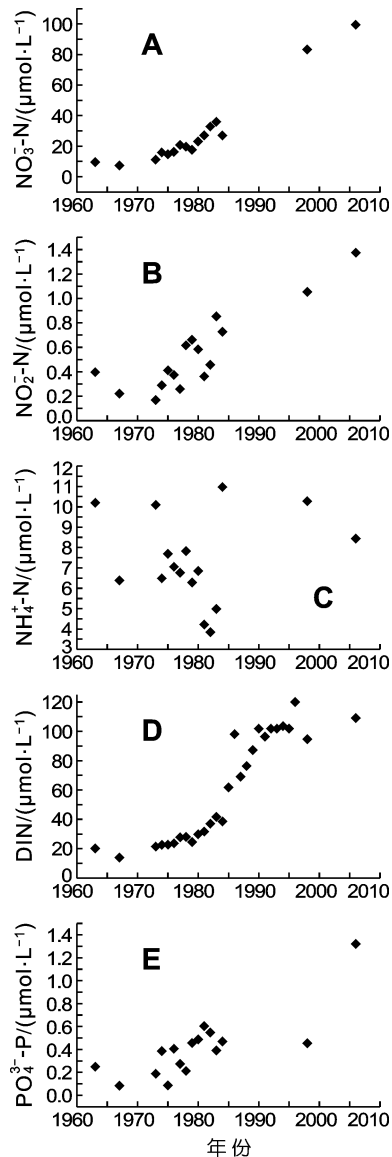


图 2 大通站营养盐浓度长期变化
Fig.2 Long-term concentration variations of nutrients at Datong Station [营养盐历史数据(1962—1997)来自长江水利委员会¹⁾和 Li 等(2007); 营养盐 1998 年数据来自 Duan 等(2008), 取样时间为 1998 年 6 月—1999 年 3 月]

要原因(陈静生, 1998; 顾宏堪, 1981), 但最近研究表明, 降水也是长江水体 N 的主要来源(Shen *et al*, 2003)。Yan 等(2003)研究得出, 长江 NO_3^- -N 输送通量的长期变化与流域内化肥用量、人口数量、牲畜粪便和总氮输入的长期变化呈显著正相关, 这表明长江水体 N 的来源比较复杂, 关于其来源的定量尚需进一步研究, 但水体 DIN 浓度在 20 世纪 80 年代快速增加与我国在该阶段的工业、农业和经济迅速发展相一致。

自 20 世纪 60 年代以来, 不同阶段长江水体溶解态无机氮和磷的季节变化特点如图 3 所示。 NO_3^- -N 浓度在 60 年代季节变化不明显, 到 70 年代其浓度峰值出现在春季和夏季(丰水期), 在 80 年代以后这种现象变得更加明显(图 3a)。Rabalais 等(1996)也曾观察到, 在 20 世纪初密西西比河水体 NO_3^- -N 浓度没有明显的季节变化, 但到了 1975—1985 年, 其浓度峰值出现在春季(丰水期), 其原因被认为是与农业活动的加剧有关。研究表明, 以农业区域为主体受人类活动影响较大的流域中, 水体中 NO_3^- -N 浓度与径流量呈正相关, 这表明水体中 NO_3^- -N 浓度与面源有更直接的关系(Rudek *et al*, 1991; Laznik *et al*, 1999)。长江流域氮肥施用起于 20 世纪 50 年代初, 随后一直呈增长的趋势, 在 1997 年流域内平均氮肥施用量为 35 kg/ha , 是 60 年代(2.3 kg/ha)的 15 倍, 另外, 流域内人口数量和养殖牲畜的粪便产量也翻了 1 倍(Yan *et al*, 2003)。由于向流域输入 N 量的持续增加, 在丰水期降水量高时, 农田肥料(化肥和有机肥)、散置的养殖牲畜粪便及堆积的生活垃圾等均随降水冲刷进入河流水体, 从而导致丰水期 NO_3^- -N 浓度升高。关于河流水体中 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 浓度季节变化的研究较少, 本研究结果表明, 长江水体中 NO_2^- -N 在 60 年代季节变化不明显, 但从 70 年代以来, 冬季浓度逐渐高于其他季节(图 3b)。Rudek 等(1991)报道, 在 Neuse River 水体中 NH_4^+ -N 无明显的季节变化, 本文发现冬季长江水体 NH_4^+ -N 从 20 世纪 60 年代以来持续升高, 在 80 年代和 2006 年其浓度在冬季明显高于其他季节(图 3c)。值得注意的是, 在春季和夏季其浓度从 60 年代以来一直在降低, 其原因尚待分析。长江水体 PO_4^{3-} -P 浓度的季节变化趋势也比较明显, 在 20 世纪 60 年代和 2006 年, 以冬季水体浓度最高, 80 年代浓度最高则在秋季, 但总的来讲, 枯水期 PO_4^{3-} -P 浓度

1) 长江水利委员会, 1962—1984. 长江年鉴(内部资料)

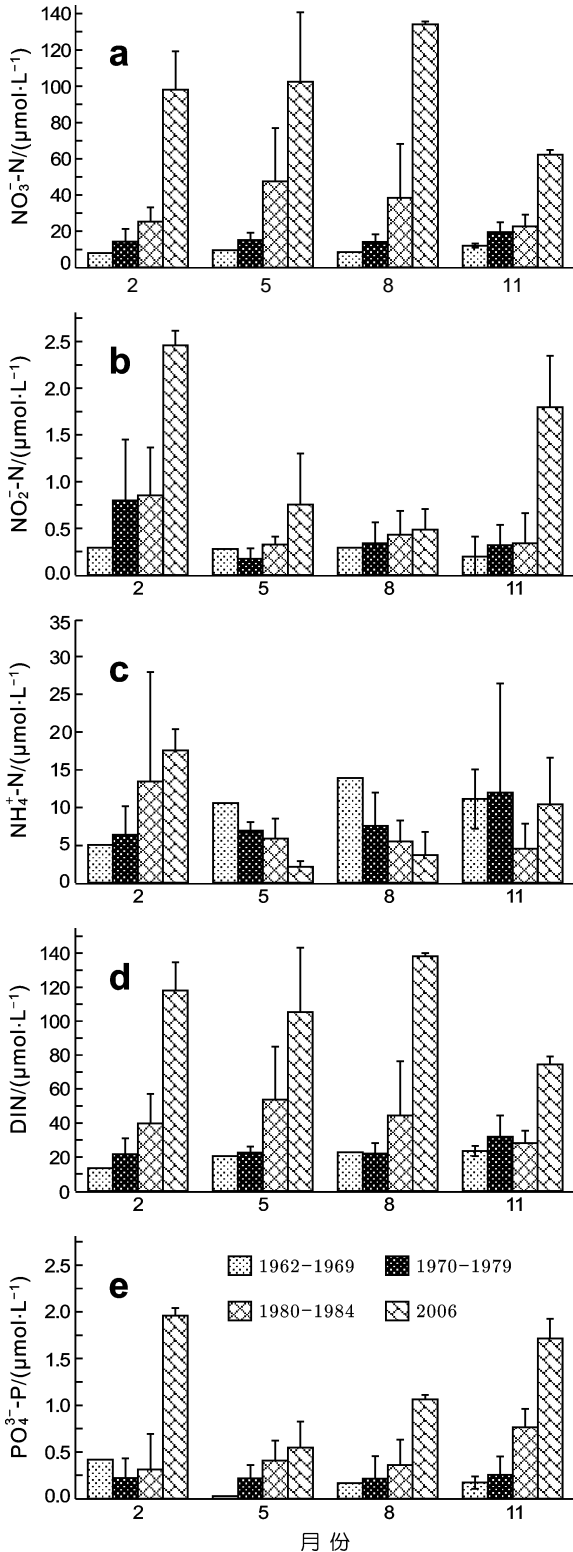


图3 长江大通水文站不同时期营养盐浓度季节变化特点
Fig.3 Seasonal concentration variations of nutrients in different periods at Datong Station

注: 营养盐历史数据来自长江水利委员会(1962—1984)¹⁾

要高于丰水期,且在80年代以后更加明显(图3e)。河流水体中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度受点源污染的影响较大(Owens, 1970; Perona *et al.*, 1999),所以 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度往往与径流量呈负相关(Houston, 1981)。另外,Perona等(1999)对同一河流的上下游进行比较研究发现,在受人类活动影响小的上游水体 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的季节变化较小,而下游受到城市污水排放的影响,在枯水期其浓度明显高于丰水期。长江水体 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度长期的季节变化特点与 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 相反,这也证实了 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的来源与点源排放存在更大的关系,由于径流量的增大导致丰水期水体中点源污染物浓度低于枯水期。

2.4 长江水体溶解态无机氮、磷浓度与国内外河流的比较

本研究采用大通水文站各种形式的溶解态无机氮和磷酸盐的年平均浓度与国内及国际河流进行比较(表4)。结果表明,长江水体 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、DIN和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度在国内较大的河流中处于中等水平。长江水体 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度低于鸭绿江和黄河,但高于其他河流; $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度以大辽河最高,其次是闽江和长江;长江 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度为 $8.4\mu\text{mol/L}$,远低于大辽河($38.8\mu\text{mol/L}$)。长江水体 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度低于珠江和大辽河。由于国内河流在纬度上跨度较大,各流域自然与人文环境差异较大,难以判断水体中N、P浓度的差异是受人类活动影响还是自然过程(如风化、气候和水土流失等)的影响(Zhang, 1996)。

与受人类活动影响较大的世界河流相比,长江溶解态无机氮和磷酸盐浓度还处于较低水平,如Loire和Po River水体DIN浓度分别为 248 和 $174.8\mu\text{mol/L}$,Seine水体 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度达到 $429\mu\text{mol/L}$,远超过长江 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和DIN浓度;长江水体溶解态无机氮浓度与Rhine、Rhône和Mississippi比较接近(表4)。Seine水体 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度达到 $32.3\mu\text{mol/L}$,Rhine和Po River的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度也超过长江。但与受人类活动影响小的世界河流相比,长江N、P污染水平则相对较高,如Zaire和Amazon的DIN浓度分别为 6.5 和 $16.7\mu\text{mol/L}$,远低于长江的浓度,同样两者的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度也低于长江(表4)。

3 结论

(1) 长江各站点 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、DIN浓度从上游到下游显示出增加趋势,但存在季节差异;

1) 长江水利委员会,1962—1984. 长江年鉴(内部资料)

表 4 长江与其他河流溶解态无机氮、磷浓度比较($\mu\text{mol/L}$)Tab.4 Comparison of dissolved inorganic nitrogen and phosphate ($\mu\text{mol/L}$) between the Changjiang River and the other large rivers

河流	调查年份	调查地点	$\text{NO}_3^- \text{-N}$	$\text{NO}_2^- \text{-N}$	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	DIN	$\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$	参考文献
珠江	2003	口门内				89.3	1.87	黄云峰等, 2006
黄河	1984—1986	下游	121	0.6			0.36	Zhang, 1996
鸭绿江	1992	下游	309.8	0.79			0.04	Zhang, 1996
大辽河 ¹⁾	2003	口门内	43.0	21.8	38.8	103.6	2.27	雷坤等, 2007
滦河	1991	下游	74.2	0.2			0.51	Zhang, 1996
闽江		下游	55.5	1.5	5	62	0.88	Zhang, 1996
长江	2006	大通	99.2	1.4	8.4	109.0	1.32	本研究
Po River	1981—1984	Polesella	147	3.4	24.4	174.8	4.6	Degobbis <i>et al</i> , 1990
Loire	1992	口门内				248	2.1	Guillaud <i>et al</i> , 2008
Rhine	1995	Lobith 水文站	99.6		8.6		2.15	Ietswaart <i>et al</i> , 1999
Seine	1991	下游	429				32.3	Garnier <i>et al</i> , 1995
Rhone	1994—1995	Arles	95.7	1.4	6.4	103.5	1.4	Moutin <i>et al</i> , 1998
Zaire	1976, 1978	口门内	5.9	0.1	0.5	6.5	0.8	Bennekorn <i>et al</i> , 1978
Amazon	1989—1990	河口淡水端	16	0.3	0.4	16.7	0.7	DeMaster <i>et al</i> , 1996
Mississippi	1980—1996	Francisville 水文站	100.7		0.4	101.1	0.21	Goolsby <i>et al</i> , 1999

1) 口门内站位 1、2 的平均值

$\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度总体较低, 在长江中下游(武汉—南京)浓度较高; $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 是 DIN 的主要形式, 但秋、冬季 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度在中下游增加幅度较大, 成为 DIN 的重要组成部分。 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 浓度从上游到下游有增加的趋势, 但波动较大, 年平均浓度在雅砻江和嘉陵江最低, 但在攀枝花浓度较高。长江水体 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、DIN 和 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 浓度均表现出明显的季节变化。

(2) 长江从上游到下游 DIN 输送通量的变化主要受径流量的影响, 从上游到下游单位面积年产 N 量逐渐升高; $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 输送通量从上游往下游呈增加趋势, 主要受径流量控制, 但从季节变化来讲, $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 的月输送通量受其浓度的控制更加明显。

(3) 自 20 世纪 60 年代来, 长江水体 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、DIN 和 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 的浓度都处于上升趋势, 但到 80 年代上升速度明显加快; 不同阶段 DIN 和 $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ 的季节变化特点也不尽相同, 反映了其来源的差异。

(4) 长江水体中溶解态无机氮和磷酸盐浓度与国内及国际河流相比处于中等水平。

参 考 文 献

陈静生, 关文荣, 夏星辉等, 1998. 长江干流近三十年来水质变化探析. 环境化学, 17(1): 577—585
 段水旺, 章 申, 陈喜保等, 2000. 长江下游氮、磷含量变化及其输送量的估计. 环境科学, 21: 53—56
 顾宏堪, 熊孝先, 刘明星等, 1981. 长江口附近氮的地球化学—

1、长江口附近海水中的硝酸盐. 山东海洋学院学报, 11(4): 37—46
 黄云峰, 白 洁, 冯佳和等, 2006. 广州海域潜在性富营养化特征研究. 生态科学, 25(3): 247—252
 雷 坤, 郑丙辉, 孟伟等, 2007. 大辽河口 N、P 营养盐的分布特征及其影响因素. 海洋环境科学, 26(1): 19—24
 沈志良, 1997. 长江干流营养盐通量的初步研究. 海洋与湖沼, 28(5): 522—528
 沈志良, 2004. 长江氮的输送通量. 水科学进展, 15(6): 752—759
 沈志良, 2006. 长江磷和硅的输送通量. 地理学报, 61(7): 741—751
 沈志良, 刘 群, 张淑美, 2003. 长江无机氮的分布变化和迁移. 海洋与湖沼, 34(4): 355—363
 徐开钦, 林诚二, 牧秀明等, 2004. 长江干流主要营养盐含量的变化特征——1998—1999 年日中合作调查结果分析. 地理学报, 59(1): 118—124
 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 1991. 《海洋监测规范》(GB/T 12763.4-2007). 北京: 中国标准出版社, 13—23
 Bennekorn A J, Van Berger A W, Helder H *et al*, 1978. Nutrient distribution in the Zaire estuary and river plume. Netherlands Journal of Sea Research, 12: 296—323
 Borum J, Sand J K, 1996. Is total primary production in shallow marine waters stimulated by nitrogen loading? Oikos, 76: 406—410
 Chen S L, Zhang G A, Yang S L *et al*, 2006. Temporal variations of fine suspended sediment concentration in the Changjiang River estuary and adjacent coastal waters, China. Journal of

- Hydrology, 331: 137—145
- Degobbis D, Gilmartin M, 1990. Nitrogen, phosphorus, and biogenic silicon budgets for the northern Adriatic Sea. *Oceanologica Acta*, 13: 31—45
- DeMaster D J, Pope R H, 1996. Nutrient dynamics in Amazon shelf waters: results from AMASSEDS. *Continental Shelf Research*, 16: 263—289
- Duan S, Liang T, Zhang S *et al*, 2006. Seasonal changes in nitrogen and phosphorus transport in the lower Changjiang River before the construction of the Three Gorges Dam. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 79(2): 239—250
- Garnier J, Billen G, Coste M, 1995. Seasonal succession of diatoms and Chlorophyceae in the drainage network of the Seine River: observations and modeling. *Limnology and Oceanography*, 40: 750—765
- Goolsby D A, Battaglin W A, Lawrence G B *et al*, 1999. Flux and sources of nutrients in the Mississippi-Atchafalaya River basin. National Science and Technology Council Committee on Environment and Natural Resources Hypoxia Work Group, 23—26
- Guillaud J F, Aminot A, Delmas D *et al*, 2008. Seasonal variation of riverine nutrient inputs in the northern Bay of Biscay (France), and patterns of marine phytoplankton response. *Journal of Marine Systems*, 72: 309—319
- Houston J A, Brooker M P, 1981. A comparison of nutrient sources and behaviour in two lowland subcatchments of the River Wye. *Water Research*, 15: 49—57
- Ietswaart T, Breebaart L, Zanten B *et al*, 1999. Plankton dynamics in the river Rhine during downstream transport as influenced by biotic interactions and hydrological conditions. *Hydrobiologia*, 410: 1—10
- Laznik M, Stalnacke P, Grimvall A, 1999. Riverine input of nutrients to the Gulf of Riga—temporal and spatial variation. *Journal of Marine Systems*, 23: 11—25
- Li M T, Xu K Q, Wantanabe M *et al*, 2007. Long-term variations in dissolved silicate, nitrogen, and phosphorus flux from the Yangtze River into the East China Sea and impacts on estuarine ecosystem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 71: 3—12
- Liu SM, Zhang J, Chen HT, 2003. Nutrients in the Changjiang and its tributaries. *Biogeochemistry*, 62: 1—18
- Moutin T, Raimbault P, Golterman HL *et al*, 1998. The input of nutrients by the Rhone river into the Mediterranean Sea: recent observations and comparison with earlier data. *Hydrobiologia*, 373/374: 237—246
- Owens M, 1970. Nutrient balance in rivers. *Water Treatment and Examination*, 19: 239—252
- Perona E, Bonilla I, Mateo P, 1999. Spatial and temporal changes in water quality in a Spanish river. *Science of the Total Environment*, 241: 75—90
- Philippart C J M, Cadé e G C, Raaphorst W V *et al*, 2000. Long-term phytoplankton-nutrient interactions in a shallow coastal sea: Algal community structure, nutrient budgets, and denitrification potential. *Limnology and Oceanography*, 45(1): 131—144
- Rabalais N N, Wiseman W J, Turner R E *et al*, 1996. Nutrient changes in the Mississippi River and system responses on the adjacent continental shelf. *Estuaries*, 19: 386—407
- Rudek J, Paerl H W, Mallin M A *et al*, 1991. Seasonal and hydrological control of phytoplankton nutrient limitation in the lower Neuse River Estuary, North Carolina. *Marine Ecology Progress Series*, 75: 133—142
- Shen Z L, Liu Q, 2009. Nutrients in the Changjiang River. *Environmental Monitoring and Assessment*, 153(1): 27—44
- Shen Z L, Liu Q, Zhang S M *et al*, 2003. A nitrogen budget of the Changjiang river catchment. *Ambio*, 32: 65—69
- Yan W J, Zhang S, 2003. How do nitrogen inputs to the Changjiang basin impact the Changjiang river nitrate: a temporal analysis for 1968—1997. *Global Biogeochemical Cycles*, 17: 1—9
- Zhang J, 1996. Nutrient elements in large Chinese estuaries. *Continental Shelf Research*, 16: 1024—1045
- Zhang J, Zhang ZF, Liu SM *et al*, 1999. Human impacts on the large world rivers: Would the Changjiang (Yangtze River) be an illustration. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(4): 1099—1105

ANALYSIS OF DISTRIBUTION, FLUX AND LONG-TERM VARIATIONS OF DISSOLVED INORGANIC NITROGEN AND PHOSPHATE IN THE CHANGJIANG RIVER

JIANG Tao^{1,2}, YU Zhi-Ming¹, SONG Xiu-Xian¹, CAO Xi-Hua¹, YUAN Yong-Quan¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 266071, Qingdao; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 100039, Beijing)

Abstract The concentrations of dissolved inorganic nitrogen (NO_3^- -N, NO_2^- -N and NH_4^+ -N) and dissolved inorganic phosphate (PO_4^{3-} -P) were investigated from Panzhihua to Shanghai in the Changjiang River and two tributaries of the upper drainage (Yalongjiang River and Jialingjiang River) during February, May, August and November in 2006. The results showed that NO_3^- -N, NH_4^+ -N, DIN or PO_4^{3-} -P concentration increased from upstream to downstream while there were seasonal differences. The concentration of NO_2^- -N was relatively low and it was higher in the middle and lower reaches from Wuhan to Nanjing. DIN flux in the Changjiang River was mainly controlled by water discharge, however monthly PO_4^{3-} -P flux was greatly influenced by the riverine concentration of PO_4^{3-} -P when the seasonal variations were considered. The areal yields of DIN and PO_4^{3-} -P increased obviously from upstream to downstream. The concentrations of NO_3^- -N, NO_2^- -N, DIN and PO_4^{3-} -P increased steadily since 1960s and rose greatly after 1980. The seasonal variations of DIN and PO_4^{3-} -P were quite different, which suggested that they might be from different sources. Compared with other large rivers in the world, the concentrations of DIN and PO_4^{3-} -P were higher than those of the large and less disturbed world systems and lower than those of the eutrophic rivers in Europe and North America.

Key words Nitrogen, Phosphate, Nutrients flux, Changjiang River