

# 黄河干流营养盐分布与变化趋势\*

马永星<sup>1,2</sup> 臧家业<sup>1</sup> 车宏<sup>1</sup> 郑莉莉<sup>3</sup> 张波涛<sup>2</sup> 冉祥滨<sup>1①</sup>

(1. 国家海洋局第一海洋研究所海洋生态研究中心 青岛 266061; 2. 青岛大学化学化工学院 青岛 266071;  
3. 成都理工大学环境与土木学院 成都 610059)

**摘要** 河流是海洋获取陆源物质的主要途径, 河流营养盐含量和结构的变化会对海洋生态环境产生重要影响。为了解黄河干流营养盐的基本情况及其影响因素, 于 2012 年 7 月(汛期)对黄河流域水体和土壤进行了综合调查, 并结合历史资料分析了悬浮颗粒物和营养盐等的变化特征及对黄河物质输送的影响。结果表明: 各参数受地势和人类活动的影响明显, 表现出不同的分布特征。营养盐和悬浮颗粒物在上游浓度较低, 在中游相对稳定, 下游浓度有一定程度升高; 相比于贵德而言, 黄河利津段悬浮颗粒物、溶解硅和硝酸盐分别增加了近 66%、60%和 800%。磷限制是黄河营养盐限制的主要特征, 且氮磷比呈升高趋势; 与资料对比发现, 黄河氮增加约 1 倍, 硅下降 60%后相对稳定, 而磷略有下降。从目前分析看, 支流与干流的氮营养盐构成有显著差异。在沿岸表层土壤营养盐含量较高的区域, 河段内营养盐含量也较高。流域人类活动是黄河氮营养盐含量增加的重要因素; 流域降水减少、水土保持等导致的物理侵蚀作用减弱是黄河硅和磷减少的重要因素; 自 1986 年后, 流域泥沙减少导致河流溶解硅降低了约 34%, 这值得进一步关注。

**关键词** 黄河干流; 营养盐; 生物硅; 土壤; 可浸出态营养盐

**中图分类号** P343.5, P714.4 **doi:** 10.11693/hyhz20140200046

营养盐自陆地向海洋的输送及其对海洋环境的影响是陆-海相互作用研究的关键领域(Meybeck, 1982; Nilsson *et al.*, 2005; Yan *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2012; Gong *et al.*, 2014), 在其中河流一直扮演着至关重要的角色。河流是海洋中磷和硅的主要来源, 占海洋总输入量的 70%以上(Howarth *et al.*, 1996; Conley, 1998; Benitez-Nelson, 2000); 同时也是海洋获得氮的主要途径, 尤其是那些流域面积大、沿岸工农业生产密集的大型河流(Vitousek *et al.*, 1997; Xing *et al.*, 2002; Bouwman *et al.*, 2005)。随着社会经济的发展, 流域内各种人文活动强烈地冲击着河流原有的生物地球化学过程(Vörösmarty *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 2010), 增加了水体有害水华(赤潮)暴发的频率(Smayda, 1990; Humborg *et al.*, 1997)。鉴于河流营养物质输送在全球和区域环境问题中的重要作用, 各国开展了大量关

于河流输送其通量的研究。

黄河是世界典型的多沙河流, 由于受到人类活动的影响, 造成其水质硬化和富营养化(陈静生, 2006), 以及水量和输沙量的减少(Wang *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2012)。对黄河下游历史数据的研究发现, 数十年来黄河氮含量显著升高(于志刚等, 2002; 陈静生, 2006; Yu *et al.*, 2010), 这可能会对河口及渤海海洋环境和生态系统稳定产生重要的影响(于志刚等, 2002; Ning *et al.*, 2010)。不过, 目前黄河营养盐输送的研究主要集中在下游特别是近河口地区(于志刚等, 2002; 陈静生, 2006; Wang *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2012; Gong *et al.*, 2014), 尚无大流域的观测资料; 在黄河泥沙急剧变化的当前, 对黄河流域开展营养盐的分布与输送规律的研究, 特别是针对流域土壤的化学分析, 有助于了解黄河物质来源及水化学变

\* 国家自然科学基金, 41106072 号; 山东省自然科学基金, ZR2010DM006 号; 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金, GY02-2012G29 号。马永星, 硕士研究生, E-mail: mayongxing89@163.com

通讯作者: 冉祥滨, 副研究员, E-mail: rxb@fio.org.cn

收稿日期: 2014-02-16, 收修改稿日期: 2014-03-27

化特征, 揭示人类活动对于河流生物地球化学循环过程的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集

于 2012 年 7 月 10—29 日汛期对黄河干、支流进行了调查; 采样自河口段山东东营利津至河源段青海贵德, 依据黄河流域地形、地质、地貌等特点, 共设置 15 个采样点。青海贵德及其之上的河源段含沙量低, 河水清澈, 故在贵德段设 1 个采样点作为黄河上游的控制点; 而渤海的潮汐对黄河的影响仅波及

河口以上 20—50km 的河段, 故在利津段设置 1 个采样点作为黄河下游的控制点, 该点距河口约 140km。其它采样点均设置在城市的上游河段(图 1)。依据黄河水利委员会对黄河流域的区划, 采样点 1—5 分布在黄河上游区段, 6—8 分布在黄河中游区段, 9—11 分布在黄河下游区段, 各区段采样点均位于河道中央。调查项目包括: 表层悬浮颗粒物(SPM)、营养盐; 另在每个干流水质采样点(兰州除外)附近取 7—10 个滨岸土壤样品, 四分法缩分成一个样品, 分析其中颗粒有机氮(SN)、生物硅(BSi)、可浸出氮(TDIN)、磷(TDIP)及可浸出硅(TDSi)等参数。

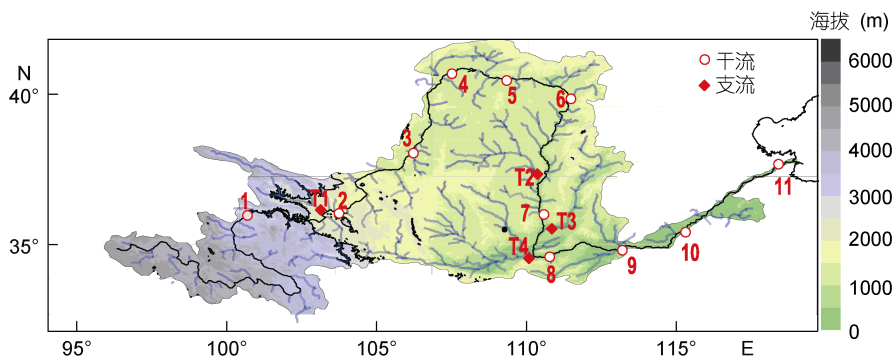


图 1 2012 年 7 月对黄河干流和主要支流采样站位图

Fig.1 Sampling stations along the Huanghe River and the major tributaries in July 2012

1: 贵德; 2: 兰州; 3: 永宁; 4: 磴口; 5: 包头; 6: 喇嘛湾; 7: 壶口; 8: 风陵渡; 9: 洛阳; 10: 菏泽; 11: 利津; T1: 湟水; T2: 无定河; T3: 汾河; T4: 渭河

### 1.2 样品的分析

用 5L 聚乙烯水桶采集表层水样。取 500mL 水样立即用孔径 0.45 $\mu\text{m}$  的醋酸纤维滤膜过滤, 滤液分装于两个 100mL 聚乙烯瓶中(样品瓶预先在 1:5 HCl 中浸泡 48h 以上, 用 Milli-Q 水清洗数遍, 然后装入洁净的塑料袋中, 备用), 一份 -20 $^{\circ}\text{C}$  冷冻保存, 用于测定硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )、亚硝酸盐( $\text{NO}_2^-$ )、氨氮( $\text{NH}_4^+$ )和磷酸盐( $\text{PO}_4^{3-}$  或 DIP); 另一份加入 1 滴氯仿常温避光保存, 用于测定溶解硅(DSi)。

营养盐利用 QUTRAO (SEAL 公司)自动分析仪进行测定, 其检出限:  $\text{NO}_3^-$  为 0.015 $\mu\text{mol/L}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  为 0.024 $\mu\text{mol/L}$ , DSi 为 0.030 $\mu\text{mol/L}$ ,  $\text{NO}_2^-$  为 0.003 $\mu\text{mol/L}$ ,  $\text{NH}_4^+$  为 0.040 $\mu\text{mol/L}$ , 相对标准偏差 < 0.3%。DIN =  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+$ 。土壤中颗粒有机氮(SN)的测定方法为: 取 0.3g 风干研磨过筛后的土壤样品, 用盐酸(1:1, v/v)溶液对样品进行处理, 反应完全后用 Milli-Q 水清洗 3—5 次, 烘干后称重, 再用 EA3000 元素分析仪(EURO 公司)测定 SN 的含量。土壤中生物硅(BSi)提取方法为: 取 0.2g 风干研磨过筛后的样品, 加入盐酸

(1:1, v/v) 溶液, 而后用 Milli-Q 水将样品清洗干净, 烘干, 配置 2mol/L 的碳酸钠溶液, 对样品进行连续提取, 提取液体积为 40mL, 反应温度为 85 $^{\circ}\text{C}$ , 提取间隔为 1h, 冷却后吸取 125 $\mu\text{L}$  反应溶液, 连续提取 5—8h, 将其稀释 80 倍, 后用硅钼蓝法测定硅的含量, 最后根据曲线切线的截距计算 BSi 的含量(DeMaster, 1981; Conley, 1998)。TDSi、TDIP 和 TDIN 采用 Lajtha 等(1999)和 Blecker 等(2006)的方法: 称取风干研磨过筛后的土壤 2.5g, 加入 25mL Milli-Q 水, 72h 不间断振荡, 而后将提取液离心过滤, 按 1:10 的体积比稀释后用营养盐自动分析仪测定、换算。

## 2 结果和讨论

### 2.1 悬浮颗粒物

SPM 的浓度范围为 0.407—2.45g/L, 平均值为 1.22g/L, 最低和最高值分别出现在磴口和东营两点。黄河干流水体中 SPM 的浓度沿程分布为: 从贵德至兰州河段, SPM 浓度呈下降趋势; 在汇集了湟水这一支流后, 由兰州至永宁河段, SPM 浓度有所升高;

随后, SPM 在磴口处迅速下降, 而后 SPM 浓度有小幅增高; 流经陕西和山西边界的壶口区间, 虽有无定河 (SPM 浓度高达 240g/L) 支流的汇入, SPM 浓度仍处在较低水平上; 壶口到风陵渡, 黄河汇集了汾河和渭河两条支流, SPM 浓度呈现一定的上升现象, 至河南洛阳间浓度又有所下降。在下游, 从洛阳至东营河段, SPM 浓度呈明显上升趋势(图 2)。相比于贵德而言, 黄河利津段 SPM 增加了近 66%。

图 2 也显示 SPM 分布与径流量的变化较为一致, 这反映了水流对悬浮物输送的影响。贵德至永宁段海拔由 2200m 直落到 1100m, 巨大的落差导致水流速加快, 水体携沙能力较强, 这是导致 SPM 在这一

河段升高的主要原因; 加之该区域的输沙模数 (1000—5000t/(km<sup>2</sup>·a)) 明显高于贵德以上 (<1000t/(km<sup>2</sup>·a)) 的上游流域(焦恩泽, 2004), 这也是导致 SPM 含量升高的另一重要原因。在磴口以后, 黄河进入了河套平原, 地势较为平缓, 且植被相对茂盛, 水土流失较弱(焦恩泽, 2004), 且受到青铜峡水利工程对泥沙滞留的影响, 导致该区域含沙量较低。在黄河进入陕西和山西境内后, 尽管该区域是黄河泥沙的主要来源地, 但该河段水利工程较多, 其又是黄河泥沙沉积的主要河段, 黄河泥沙的滞留作用导致该河段泥沙含量普遍不高。在下游, 受汛期泄水的影响, 水体对河床的冲刷导致了下游泥沙含量的显著增加。

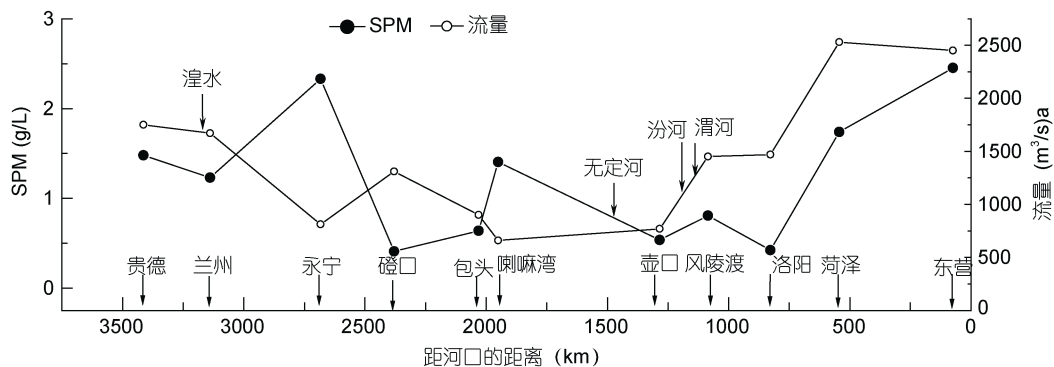


图 2 黄河干流 SPM 浓度与流量沿程分布

Fig. 2 Distribution of SPM and discharge in the Huanghe River main stream

## 2.2 营养盐

黄河干流水体营养盐含量见表 1, 由表可知, 水体中 DIN 以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为主, 占 95% 以上; NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度较低, 对 DIN 的贡献率不足 3% (表 1)。本次调查中黄河 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量明显高于 1986 年历史同期, 均值约为历史同期 (Zhang *et al.*, 1995) 的一倍, 且沿程增加的趋势更为明显, 相比于贵德而言, 黄河利津段 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 增加了约 8 倍。DSi 则明显低于历史同期水平 (Zhang *et al.*, 1995), 仅为历史同期水平的 40% 左右, 且由沿程增加的趋势转变为流域内相对稳定; 与贵德相比, 利津段 DSi 增加了近 60%。与非汛期相比 (姚庆祯等, 2009; Liu *et al.*, 2012), 本次调查中 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 浓度较高。与世界上其它河流相比, 黄河 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度较高, 是世界未污染河流 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度的 30 多倍 (Meybeck, 1982), 且显著高于欧洲和北美洲受污染的河流, 也高于长江和珠江, 但是低于鸭绿江 (Zhang, 1996; Liu *et al.*, 2003)。与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 相反, 黄河 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 浓度低于世界未污染的河流 (Meybeck, 1982), 且不到欧洲和北美洲受污染河流的十分之一

(Meybeck *et al.*, 1988; Rabalais *et al.*, 1996; 任景玲等, 2002)。相较于国内其它河流, 黄河 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的浓度也低于长江、珠江 (Zhang, 1996; Liu *et al.*, 2003), 但是高于鸭绿江 (Zhang, 1996)。除了黄河流域磷的污染本身比较轻以外, 黄河高 SPM 对于 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的吸附可能也是其浓度较低的主要原因之一。黄河 DSi 浓度平均为 122 μmol/L, 在世界河流中处于中等浓度水平 (Meybeck *et al.*, 1988; Degobbis *et al.*, 1990; Garnier *et al.*, 1995), 略高于长江 (Liu *et al.*, 2003), 但低于珠江和鸭绿江 (Zhang, 1996)。黄河的 N/P 比显著高于世界其它河流, 是世界未受污染河流的 100 多倍 (Meybeck, 1982), 也显著高于欧洲和美洲其它污染河流 (Meybeck *et al.*, 1988; Degobbis *et al.*, 1990; Garnier *et al.*, 1995)。这主要是由于黄河拥有较高的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度和极低的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 浓度所致。对比 Redfield 比值 (N : Si : P = 16 : 1 : 1), 对黄河干流及主要支流中水体营养盐的 N/P、Si/P 和 Si/N 比值进行分析, 磷是主要的限制因素。与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 相似, N/P 比沿水流方向呈升高的趋势。

表 1 黄河干流营养盐浓度变化范围和距离加权平均值 ( $\mu\text{mol/L}$ )

Tab.1 Nutrient concentration in the main stream of the Huanghe River ( $\mu\text{mol/l}$ )

调查项目	变化范围	距离加权平均值
$\text{NO}_3^-$	46.8—379.0	197.0
$\text{NH}_4^+$	0.18—11.6	4.26
$\text{NO}_2^-$	0.22—37.1	5.05
DSi	64.0—143	122
$\text{PO}_4^{3-}$	—0.25	0.073
DIN	48.7—407.0	206.0

- 表示未检出

黄河干流营养盐  $\text{DSi}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 和  $\text{PO}_4^{3-}$ 沿程分布显示(图 3, 4):  $\text{DSi}$  沿程变化不大, 低值出现

在永宁至壶口段。上游贵德段  $\text{NO}_3^-$ 浓度较低, 沿水流方向逐渐升高, 至永宁后维持在相对稳定的水平上; 中游壶口段  $\text{NO}_3^-$ 浓度较低, 这与采样期间降雨的稀释作用有关; 下游  $\text{NO}_3^-$ 浓度较高, 约为中上游河段的一倍。除洛阳外,  $\text{NO}_2^-$ 浓度变化不大, 总体稳定。 $\text{NH}_4^+$ 在头道拐后的喇嘛湾至洛阳段浓度较高, 其它河段相对较低。流域  $\text{PO}_4^{3-}$ 浓度变化不大, 基本维持在相对较低的水平上, 这与黄河较高的含沙量有关。总的来说, 兰州以下黄河流域两岸人口和重工业较为集中, 工农业排放是氮营养盐浓度较高的主要原因, 在分布图上也可以看出, 分别在兰州和风陵渡下游的河段  $\text{NO}_3^-$ 含量有显著升高的现象, 而这些区域人类活动较为集中, 其对河流氮输送影响也较为明显。

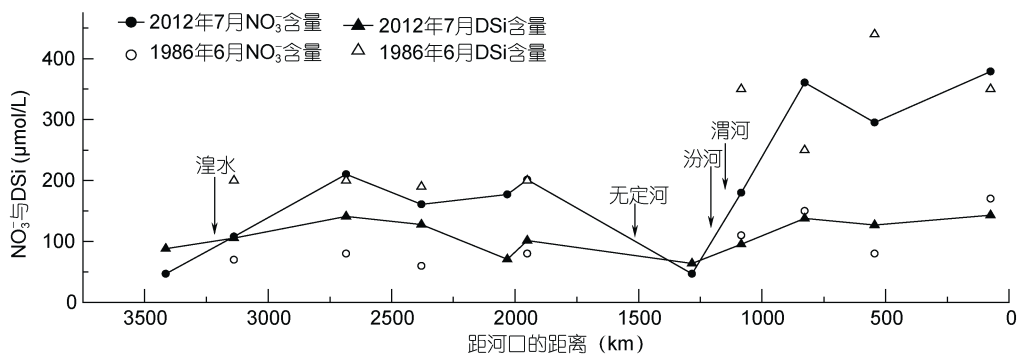


图 3 黄河干流  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{DSi}$  沿程分布

Fig.3 Distributions of nitrate and dissolved silicate in the Huanghe River main stream

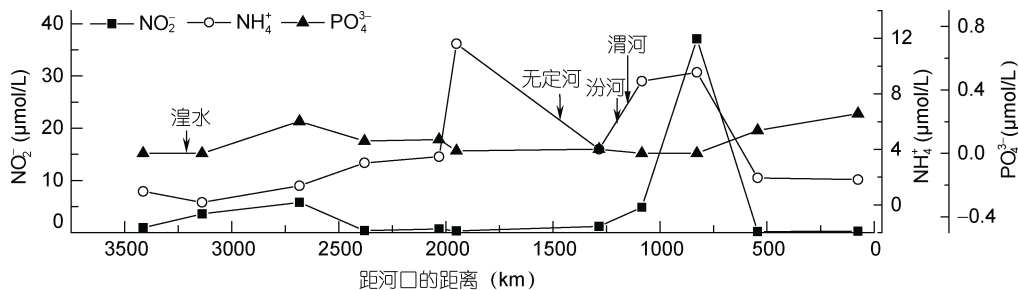


图 4 黄河干流  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{PO}_4^{3-}$ 沿程分布

Fig.4 Distributions of nitrite, ammonia, and phosphate in the Huanghe River main stream

### 2.3 支流对干流的影响

按支流径流量与利津站径流量的百分含量确定支流对黄河的贡献, 渭河、汾河、无定河和湟水对黄河贡献率分别为 22.6%、1.28%、3.72%和 15.3%, 这四条河流贡献了黄河 42.9%的水量。由表 2 可以看出, 无定河 SPM 含量最高, 采样时水体近似于泥浆; 其次是渭河。这两条河流均处在黄土高原, 水土流失较为严重, 汛期降水是导致其悬浮物含量普遍高于干

流的主要原因。另外, 除湟水外, 支流中氮含量普遍高于干流,  $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{NO}_2^-$ 对 DIN 的贡献比例也明显高于干流。这与支流较高的氮流失模数有关, 如渭河是黄河最大的支流, 流经陕西的关中平原, 是我国主要的农业区域, 其氮素流失模数为  $0.658\text{t}/(\text{km}^2\cdot\text{a})$ , 在黄河众多支流中处于较高水平(陈静生, 2006)。由表 2 还可以看出, 汾河具有黄河流域最高的氮含量, 尤其是  $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{NO}_2^-$ , 这应与其受到较强污染有关。采样期间,

汾河水呈暗黑色,且伴有恶臭。除汾河外,其它三条支流的 DSi 含量不高;  $PO_4^{3-}$  含量也普遍低于干流。可看出,支流对干流 DIN 的输送产生重要影响。

表 2 黄河支流 2012 年 7 月 SPM (g/L)和营养盐 ( $\mu\text{mol/L}$ )的含量

Tab.2 Nutrient ( $\mu\text{mol/L}$ ) and SPM (g/L) concentrations in the tributaries of the Huanghe River

支流	SPM	DSi	$NH_4^+$	$NO_3^-$	$NO_2^-$	$PO_4^{3-}$
渭河	3.28	72.0	48.1	255	32.8	0.31
汾河	0.28	187	505	360	114	0.005
无定河	242	124	17.1	330	34.7	0.088
湟水	0.74	122	1.28	134	5.55	0.063

#### 2.4 滨岸土壤对河流的影响

土壤中 SN 和 TDIN 的含量范围分别为 270—540 $\mu\text{g/g}$  和 6.8—59 $\mu\text{g/g}$ 。总的来说,土壤中不同形态氮的高值主要位于农业较为发达的华北平原(菏泽和东营)和宁夏平原(永宁至磴口),喇嘛湾所在的内蒙古地区土壤中也有较高的氮含量。土壤中 TDIP 的含量为 0.09—3.0 $\mu\text{g/g}$ ,高值主要位于下游,上游居中,

中游最低。土壤中生物硅的含量为 1200—5200 $\mu\text{g/g}$ ,最高值为下游菏泽地区,中游最低。土壤中 TDSi 的含量均非常低,仅 19—61 $\mu\text{g/g}$ ,表明土壤中的硅主要以成岩硅和 BSi 的形态存在。另外,二者具有显著的线性相关关系( $P < 0.05$ ),这表明它们之间存在相互转化的情况。一般而言,黄河三角洲农田表层土壤的含水率约为 20% (吴向东等, 2013),过水后会略有增加,其大致可以反映黄河流域农田土壤的基本状况。在不考虑土壤吸附作用的情况下,若以 20% 作为土壤含水率的一般状况,那么土壤空隙水中 DIN 含量介于 2.45—21.0 $\text{mmol/L}$ ,  $PO_4^{3-}$  含量介于 0.014—0.49 $\text{mmol/L}$ , DSi 含量介于 3.34—9.70 $\text{mmol/L}$ ,其远高于黄河水体营养盐的含量。对比图 3、图 4 和图 5 可见,土壤中氮、磷和硅高的区域,其水体中的含量也相对较高,这表明土壤对河流输送物质有重要的影响。以喇嘛湾河段为例,其土壤中 SN 和 TDIN 含量显著高于周围区域,在该河段悬浮物含量升高的同时,水体中  $NO_3^-$ 、DSi 和  $NH_4^+$  均有明显增加的现象(图 2, 3, 4)。

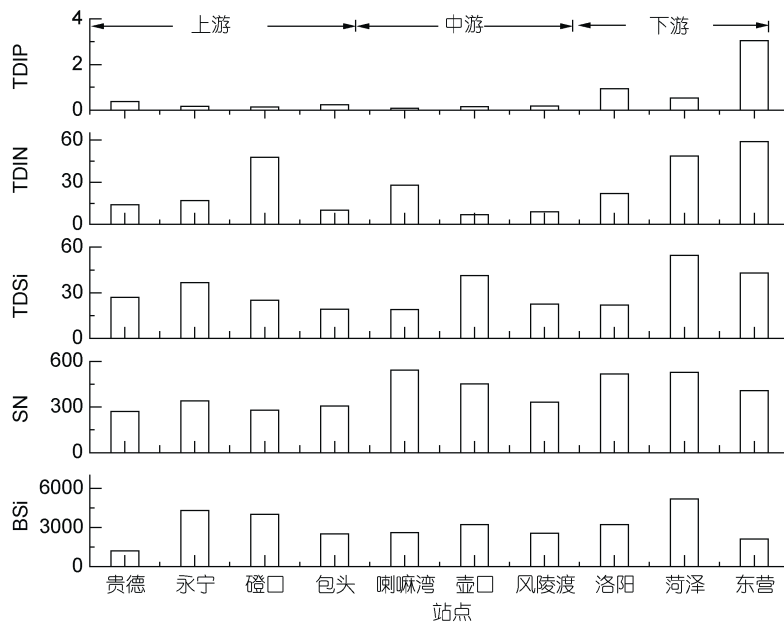


图 5 黄河干流滨岸土壤中 BSi、SN 及 TDIN、TDIP 和 TDSi 的含量( $\mu\text{g/g}$ )

Fig.5 Biogenic silica, particle organic nitrogen, and extracted nitrogen, phosphate and silicate in the sediment outcrops of the Huanghe River at different locations

#### 2.5 黄河营养盐历史变化趋势

1980—2012 年间,黄河下游 DIN 浓度在 115—356 $\mu\text{mol/L}$  之间,浓度较高,在 2000 年以前呈逐渐上升的趋势,随后维持在一个相对较高的水平上(图 6)。  $PO_4^{3-}$  在 80 年代浓度较高,近 30 年有所降低,但变化幅度并不大,这极大地提高了黄河水体 N/P 的水平。

黄河 DSi 自 1986 年以后有一显现下降,在 2000 年之后维持在一个相对稳定的水平上。

黄河 DIN 与径流量呈现负相关的关系( $P < 0.1$ ),这表明氮主要来自于污染排放,与硅、磷营养盐呈现线性正相关关系( $P < 0.1$ ),这表明硅、磷主要来源与流域侵蚀作用。1990—2000 年的 10 年中,黄河流域内

废污水量从  $32.6 \times 10^8 \text{m}^3$  增至  $42.2 \times 10^8 \text{m}^3$ , 大约增长了 29.4% (崔树彬等, 2001)。黄河流域逐年增加的化肥使用量进一步推高了水体中氮的浓度 (陈静生, 2006)。在黄河天然来水量一定甚至减少的情况下, 水污染加重是显而易见的。黄河水体混浊, 透明度低, 在很大程度上限制了藻类生长, 加之 20 世纪 80 年代流域累计库容并没有显著增加, 因此水库对 DSi 的滞留作用相对有限; 早期  $\text{PO}_4^{3-}$  和 DSi 的降低与流域降水的减少、水土保持 (Wang *et al.*, 2007) 等有关。降水的减少以及水土保持工程减弱了流域物理侵蚀的强度, 从而减少了磷和硅跨区域输送的数量。资料显示 (焦恩泽, 2004), 1986—1997 年间, 花园口以上的流域降水较多年平均值少 6.75%, 同时期的黄河花园口处的径流量和输沙量分别为 1950—1968 年间的 55% 和 44% (Wang *et al.*, 2007), 这也从一个侧面表明物理侵蚀强度的减弱, 其必然会减少水体  $\text{PO}_4^{3-}$  和 DSi 的含量, 此现象在 1985 年以后尤为明显 (图 7)。相比于  $\text{PO}_4^{3-}$  而言, 水体中颗粒物对 DSi 的吸附作用很小

(Burton *et al.*, 1973; Boyle *et al.*, 1974), 除生物利用外其不易转化。流域泥沙减少对 DSi 含量和输送量的影响可以根据流域土壤中 TDSi 的含量来粗略计算。依据黄河流域表层土壤的调查数据, 可知流域土壤中 TDSi 的平均含量约为  $30 \mu\text{g/g}$ 。2000—2009 年黄河利津输送的泥沙量的均值为  $1.4 \times 10^8 \text{t/a}$ , 分别较 1969—1985 年和 1986—1999 年减少  $9.0 \times 10^8 \text{t/a}$  和  $5.4 \times 10^8 \text{t/a}$  (Wang *et al.*, 2007)。减少的泥沙中约有 70% 是因为流域土壤侵蚀量的减少 (Wang *et al.*, 2007), 则因土壤侵蚀量减少所引起的 DSi 量的减少分别为  $1.9 \times 10^4 \text{t/a}$  和  $1.0 \times 10^4 \text{t/a}$ 。2001—2010 年 10 年间 DSi 的输送通量的平均值为  $5.5 \times 10^4 \text{t/a}$  (巩瑶, 2011; 陈沛沛等, 2013), 那么, 1986—2009 和 2000—2009 年间因土壤侵蚀量的降低导致 DSi 输送通量的减少比例分别占 2001—2010 年 DSi 输送通量的 34% (相比于 1969—1985) 和 18% (相比于 1986—1999), 不难看出, 1986 年后流域土壤侵蚀量的减少对 DSi 输送通量存在显著影响。

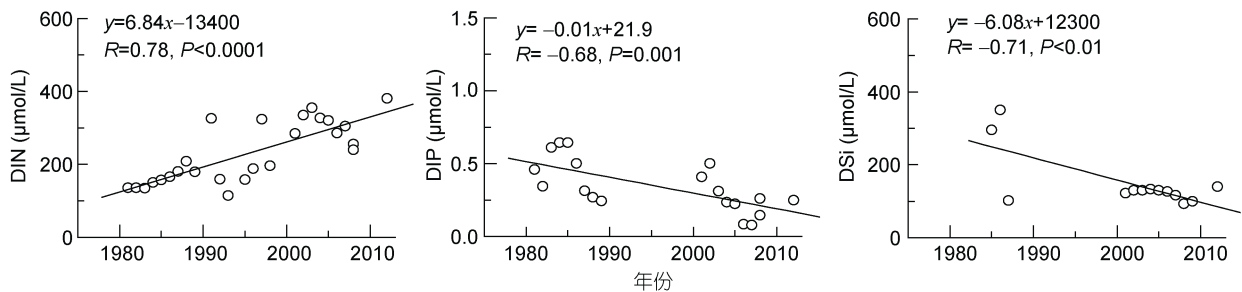


图 6 黄河利津站 DIN、DIP 和 DSi 浓度时间变化

Fig. 6 Time series variations of dissolved inorganic nitrogen, phosphate and dissolved silicate at Lijin Station of Huanghe River 1981—1989 的数据来自全球环境监测系统 (GEMS/ water) (1990), 1990 年代的数据来自吕中秀等 (2000), 2001 年的数据来自谭家强 (2002), 2002—2004 的数据来自王婷 (2007), 2005—2009 年数据来自巩瑶 (2011), 1986 年 DSi 的数据来自 Zhang 等 (1995), 2012 数据来自本研究

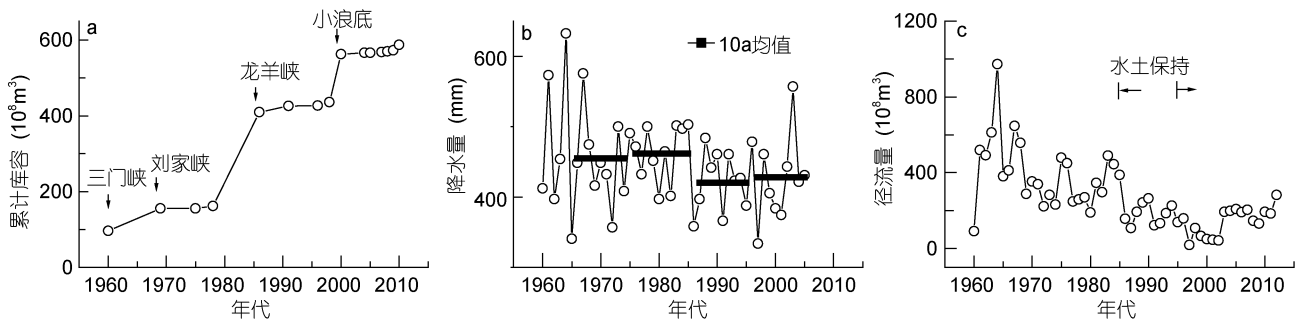


图 7 黄河流域主要水利工程累计筑坝库容、花园口以上流域降水量以及利津多年径流量

Fig. 7 Time series variations of cumulative reservoir capacity, precipitation in the areas before Huayuankou and runoff at Lijin Station of the Huanghe River

a. 数据来源于“世界江河数据库 <http://www.cws.net/riverdata/>”, 为 33 个已建水库的数据; b. 引自 Wang 等 (2007); c. 引自 Wang 等 (2007) 和黄河泥沙公报 (2000—2012, <http://www.hwsj.gov.cn/>)

### 3 结论

(1) 营养盐和悬浮颗粒物在上游浓度较低, 在中游相对稳定, 下游浓度有一定程度升高。磷限制是黄河营养盐限制的主要特征。支流与干流的营养盐构成有显著差异。

(2) 与 1986 年资料对比显示, 黄河氮和氮磷比呈增加趋势, 硅显著下降而后相对稳定, 而磷略有下降; 与之相比, 黄河硝酸盐平均含量增加了一倍, 而溶解硅平均含量下降了 60%。

(3) 在沿岸表层土壤营养盐含量较高的区域, 河段内营养盐含量也较高。流域人类活动对黄河氮营养盐有着重要影响, 也是其含量增加的重要影响因素; 流域降水减少、水土保持等导致的物理侵蚀作用减弱是黄河硅和磷减少的重要因素。自 1986 年后, 流域泥沙减少导致河流溶解硅降低了约 34%。

### 参 考 文 献

- 于志刚, 米铁柱, 谢宝东等, 2002. 二十年来渤海生态环境参数的演化和相互关系. *海洋环境科学*, 19(1): 15—19
- 王 婷, 2007. 2002—2004 年及调水调沙期间黄河下游营养盐的变化特征. 青岛: 中国海洋大学硕士论文, 14—59
- 巩 瑶, 2011. 黄河下游利津站营养盐输送规律及影响因素研究. 青岛: 中国海洋大学硕士论文, 73—86
- 吕中秀, 张红进, 2000. 东营市水污染状况及防治对策. *黄河三角洲研究*, 3: 50—52
- 任景玲, 张 经, 2002. 罗纳河中的铝、营养盐及常量元素的研究. *青岛海洋大学学报*, 32(6): 993—1000
- 全球环境监测系统(GEMS/water), 1990. 长江、黄河、珠江、太湖水质动态研究(1980—1989). 中国预防医学科学院环境卫生监测所监测报告, 42—65
- 吴向东, 陈小兵, 郭建青等, 2013. 黄河三角洲农田土壤含水率空间变异特征研究. *灌溉排水学报*, 32(2): 48—51
- 陈沛沛, 刘素美, 张桂玲等, 2013. 黄河下游营养盐浓度、入海通量月变化及“人造洪峰”的影响. *海洋学报*, 35(2): 59—71
- 陈静生, 2006. 河流水质原理及中国河流水质. 北京: 科学出版社, 151—167
- 姚庆祯, 于志刚, 王婷等, 2009. 调水调沙对黄河下游营养盐变化规律的影响. *环境科学*, 30(12): 94—100
- 崔树彬, 李韶旭, 袁丽华等, 2001. “十五”期间实现水资源开发与环境保护的同步发展. *人民黄河*, 23(8): 1—6
- 焦恩泽, 2004. 黄河水库泥沙. 郑州: 黄河水利出版社, 12
- 谭家强, 2002. 黄河营养盐及向渤海输送的研究. 青岛: 中国海洋大学硕士论文, 85—91
- Benitez-Nelson C R, 2000. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth Science Review*, 51(1): 109—135
- Blecker S W, McCulley R L, Chadwick O A *et al*, 2006. Biologic cycling of silica across a grassland bioclimosequence. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(3): GB3023
- Bouwman A F, Dreht V, Knoop G *et al*, 2005. Exploring changes in river nitrogen export to the world's oceans. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(1): GB1002
- Boyle E, Collier R, Dengler A T *et al*, 1974. On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 38(11): 1719—1728
- Burton J D, Liss P S, 1973. Processes of supply and removal of dissolved silicon in the oceans. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 37(7): 1761—1773
- Conley D J, 1998. An interlaboratory comparison for the measurement of biogenic silica in sediments. *Marine Chemistry*, 63(1): 39—48
- Degobbi D, Gilmartin M, 1990. Nitrogen, phosphorus, and biogenic silicon budgets for the northern Adriatic Sea. *Oceanologica Acta*, 13(1): 31—45
- DeMaster D J, 1981. The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(10): 1715—1732
- 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(4): 750—765
- Gong Y, Yao Q Z, Yu Z G, 2014. Impact of the water-sediment regulation and a rainstorm on nutrient transport in the Huanghe River. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 32(1): 140—147
- Howarth R W, Billen G, Swaney D *et al*, 1996. Regional nitrogen budgets and riverine N and P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: natural and human influences. *Biogeochemistry*, 35(1): 75—139
- Humborg C, Ittekkot V, Cociasu A *et al*, 1997. Effect of Danube River dam on Black Sea biochemistry and ecosystem structure. *Nature*, 386(6623): 385—388
- Lajtha K, Jarrell W M, Johnson D W *et al*, 1999. Collection of soil solution. In: Robertson G P, Coleman D C, Bledsoe C S *et al* eds. *Standard Soil Methods for Long-Term Ecological Research*. Oxford University Press, New York: 166—182
- Liu S M, Li L W, Zhang G L *et al*, 2012. Impacts of human activities on nutrient transports in the Huanghe (Yellow River) estuary. *Journal of Hydrology*, 430/431: 103—110
- Liu S M, Zhang J, Chen H T *et al*, 2003. Nutrients in the Changjiang and its tributaries. *Biogeochemistry*, 62(1): 1—18
- Meybeck M, 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *American Journal of Science*, 282(4): 401—450
- Meybeck M, Cauwet G, Dessery S *et al*, 1988. Nutrients (organic C, P, N, Si) in the eutrophic river Loire (France) and its estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 27(6): 595—624
- Nilsson C, Reidy C A, Dynesius M *et al*, 2005. Fragmentation and flow regulation of the world's large river systems. *Science*, 308(5720): 405—408
- Ning X R, Lin C L, Su J L *et al*, 2010. Long-term environmental changes and the responses of the ecosystems in the Bohai Sea during 1960—1996. *Deep-Sea Research II*, 57(11): 1079—1091
- Rabalais N N, Wiseman W J, Turner R E *et al*, 1996. Nutrient changes in the Mississippi River and the system responses

- on the adjacent continental shelf. *Estuaries and Coasts*, 19(2): 386—407
- Smayda T J, 1990. Novel and nuisance phytoplankton blooms in the sea: evidence for a global epidemic. In: Granéli E, Anderson D M, Edler L *et al* eds. *Toxic Marine Phytoplankton*. Elsevier Science Publishing Company, New York: 29—40
- Vitousek P M, Aber J D, Howarth R W *et al*, 1997. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications*, 7(3): 737—750
- Vörösmarty C J, Keshav P S, Balazs M F *et al*, 1997. The storage and aging of continental runoff in large reservoir systems of the world. *AMBIO*, 26(4): 210—219
- Wang H J, Bi N S, Saito Y *et al*, 2010. Recent changes in sediment delivery by the Huanghe (Yellow River) to the sea: causes and environmental implications in its estuary. *Journal of Hydrology*, 391(3): 302—313
- Wang H J, Yang Z S, Saito Y *et al*, 2007. Stepwise decreases of the Huanghe (Yellow River) sediment load (1950—2005): Impacts of climate change and human activities. *Global and Planetary Change*, 57(3—4): 331—351
- Xing G X, Zhu Z L, 2002. Regional nitrogen budgets for China and its major watersheds. *Biogeochemistry*, 57—58(1): 405—427
- Yan W J, Mayorga E, Li X Y *et al*, 2010. Increasing anthropogenic nitrogen inputs and riverine DIN exports from the Changjiang River basin under changing human pressures. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(4): GB0A06
- Yu T, Meng W, Ongley E *et al*, 2010. Long-term variations and causal factors in nitrogen and phosphorus transport in the Yellow River, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 86(3): 345—351
- Zhang J, 1996. Nutrient elements in large Chinese estuaries. *Continental Shelf Research*, 16(8): 1023—1045
- Zhang J, Huang W W, Létolle R *et al*, 1995. Major element chemistry of the Huanghe (Yellow River), China-weathering processes and chemical fluxes. *Journal of Hydrology*, 168(1—4): 173—203

## TREND AND DISTRIBUTIONS OF NUTRIENT ELEMENTS IN THE HUANGHE (YELLOW) RIVER

MA Yong-Xing<sup>1,2</sup>, ZANG Jia-Ye<sup>1</sup>, CHE Hong<sup>1</sup>, ZHENG Li-Li<sup>3</sup>, ZHANG Bo-Tao<sup>2</sup>, RAN Xiang-Bin<sup>1</sup>

(1. *Research Center for Marine Ecology, First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China;*

2. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China;*

3. *College of Environment and Civil Engineering, Chengdu University of technology, Chengdu 610059, China)*

**Abstract** Rivers are the primary source of terrestrial materials to the oceans. The input of major biogenic nutrients (N, P, and Si) from land to sea plays a critical role in regulating global oceanic production. We studied nutrient distribution observed in July 2012 and historical data sets in the Huanghe (Yellow) River, focusing on nutrient transport and the influencing factors. Water chemistry parameters showed different distribution characteristics due to topography and human activities in the river reaches. In general, nutrients and suspended particulate matter concentration are low in the upper stream, and relatively stable in the middle and high in low streams of the river. The amounts of suspended particulate matter, nitrate, and dissolved silica were increased by 66%, 60%, and 800% at Lijin Station of the Huanghe River. The ratios of nitrogen and phosphorus showed a rising-up trend in the river. In addition, phosphorus limit is the main feature of nutrient limitation of the river. Human activities shall be responsible for nitrogen increase; and the decreases in precipitation caused less erosion and less silica and phosphorus in the river water. Since 1986, dissolved silicate has been decreased by about one third due to reduced basin sediment, which we should concern about in the future.

**Key words** Huanghe (Yellow) River; nutrient; biogenic silica; soil; withdrawal nutrient