2022 年黄河调水调沙对下游有机物和营养盐年内变化的影响

高书铭[1], 姚爱林[1], 明 玥[1,2], 王宪业[1], 高 磊[1*]

（1. 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室，上海 200241；
2. 国家海洋环境监测中心国家环境保护海洋生态环境整治修复重点实验室，辽宁 大连 116023）

摘 要： 2021 年 11 月至 2022 年 10 月，在黄河下游泺口站进行了为期一年、每月一次的采样，测定了河水中溶解有机碳（Dissolved Organic Carbon, DOC）、有色溶解有机物（Chromophoric Dissolved Organic Matter, CDOM）、荧光溶解有机物（Fluorescent Dissolved Organic Matter, FDOM）、营养盐，以及悬浮颗粒态（Suspended Particulate Matter, SPM）中颗粒有机碳（Particulate Organic Carbon, POC）占比（POC 占 SPM 的质量百分比, POC%）、δ^{13}C 和 δ^{15}N 等生源要素相关指标。结果表明，调水调沙已经成为控制黄河下游多种生源要素在一年之中变化格局的关键因素，决定着其全年变化范围的上限和下限。在调水调沙的调水阶段，脉冲式激增的径流量通过稀释作用使得 DOC 浓度、CDOM 浓度、FDOM 中的类腐殖质组分含量，以及 SPM 中 δ^{13}C 和 δ^{15}N 达到全年的最低值，而 CDOM 光谱斜率（$S_{275-295}$）达到最高值。在调水调沙的排沙阶段，上述指标则在相反方向上达到全年的极值。最近 20 年间，在调水调沙、流域生态环境保护、气候变化等一系列措施的影响下，黄河下游营养盐和 DOC 浓度呈现明显的下降趋势，而 POC%的上升迹象也初步显现。黄河下游生源要素浓度、组成、性质、输出通量正经历着复杂而深刻的变化，将直接影响到黄河口的海洋生态环境。本研究有助于进一步理解在人类活动背景下大河生源要素的响应特征和反馈机制及其对邻近海洋生态环境的潜在影响。

关键词： 黄河；调水调沙；溶解有机碳；颗粒有机碳；有色溶解有机物；荧光溶解有机物；营养盐
中图分类号： P76; X145 **文献标志码：** A **文章编号：** 1671-6647（2024）04-0753-16
doi: 10.12362/j.issn.1671-6647.20230807001
引用格式： 高书铭, 姚爱林, 明玥, 等, 2024. 2022 年黄河调水调沙对下游有机物和营养盐年内变化的影响[J]. 海洋科学进展, 42(4): 753-768. GAO S M, YAO A L, MING Y, et al, 2024. The impact of water and sediment regulation on monthly changes of downstream organic matter and nutrients in the Yellow River in 2022[J]. Advances in Marine Science, 42(4): 753-768.

半个多世纪以来，世界大河普遍受到了全球气候变化（如厄尔尼诺-拉尼娜事件）和人类活动（如流域水库和大坝的修建）的双重影响（Wang et al, 2011）。作为我国第二长河，黄河受到人类活动的干预尤其强烈。在黄河流域生活着超过一亿的人口（Wang et al, 2006）。此外，近几十年来，黄河流域已经修建了 3 000 余座水库和大坝，其中位于上游的龙羊峡和刘家峡水库，以及位于中游的三门峡和小浪底水库坝高均超过 100 m（Yu et al, 2013a）。这些水库和大坝的修建导致黄河入海径流量和输沙量在 20 世纪下半叶呈现快速下降的趋势（Wang et al, 2007; Kong et al, 2015b），黄河下游甚至出现了

收稿日期： 2023-08-07 **网络首发日期：** 2024-01-15
资助项目： 国家自然科学基金项目（42276217）；国家自然科学基金联合重点项目（U2243207）
作者简介： 高书铭（1999—），男，硕士研究生，主要从事生物地球化学方面研究.
E-mail: 51213904023@stu.ecnu.edu.cn
***通信作者：** 高 磊（1980—），男，研究员，博士，主要从事化学海洋学和海洋生物化学方面研究.
E-mail: lgao@sklec.ecnu.edu.cn

（王 燕 编辑）

断流。其中，利津站从 1972 年的断流 18 天开始，断流天数逐年增加，直至 1997 年出现断流 226 天的极端状况（张效龙等, 2001）。进入 21 世纪以来，随着调水调沙、全流域合理调配水资源，以及气候变化等因素的叠加影响，黄河的年径流量又开始稳步恢复（Kong et al, 2015b; Zhang et al, 2021）。伴随着水沙通量的整体下降和水沙关系的调整，黄河水体中相关常量离子（如钠、镁、钙、硫酸盐）和生源要素（如碳、氮、磷、硅）的浓度在近几十年来也已经发生了相应的改变（Chen et al, 2005; Liu et al, 2015; Ran et al, 2015; Wu et al, 2021）。

人类活动对黄河的影响在进入 21 世纪以后又有了新的内涵。自 2002 年开始，除 2016 年和 2017 年因黄河水沙总量明显减少而中断外（陈俊卿等, 2019），黄河水利委员会开展了每年例行的汛前调水调沙，其中包括前期的调水和后期的排沙两个阶段（Kong et al, 2015b）。调水调沙的目的是缓解黄河输沙量逐年下降的趋势、促进河道冲刷、避免水库和河道的淤积、协调黄河水沙关系，以及维护黄河三角洲的稳定（Kong et al, 2015a, 2015b; Bi et al, 2019; 苏志明等, 2022）。调水调沙的实施为黄河水沙输运和其中生源要素的时空变化引入了新的变数。在调水调沙期间，黄河下游的径流量和含沙量往往以脉冲的形式急剧变化，即短短几天内 2 个参数先后迅速地升高和回落，由此，黄河调水调沙目前已经成为决定黄河下游径流量和输沙量在全年峰值和分配的最重要因素（Yu et al, 2013b）。

调水调沙还在很大程度上改变了黄河冲淡水和陆源泥沙在黄河口海域的输出和扩展（Yu et al, 2013a），同时影响了同陆源水沙一同挟带输出的有机物、营养盐等生源要素在黄河口海域的分布和变化（Liu et al, 2012; 张永领等, 2015; Xia et al, 2016; Li et al, 2017）。Yu 等（2013b）的研究表明，2010 年黄河为期 38 天的调水调沙输出的径流和泥沙通量分别占到了全年的 47% 和 87%。姚庆祯等（2009）的研究表明，2002 年黄河调水调沙期间营养盐的入海通量占到全年的一半左右。Zhang 等（2013）的研究表明，在 2008 年不到 20 天的调水调沙时间内，溶解有机碳（Dissolved Organic Carbon, DOC）和颗粒有机碳（Particulate Organic Carbon, POC）的向海输出通量分别占到了全年的 35% 和 56%。此外，黄河口的盐度分布及其海域浮游生物的丰度和优势类群都受到了调水调沙的直接影响（王柯萌等, 2019; Zhang et al, 2021）。

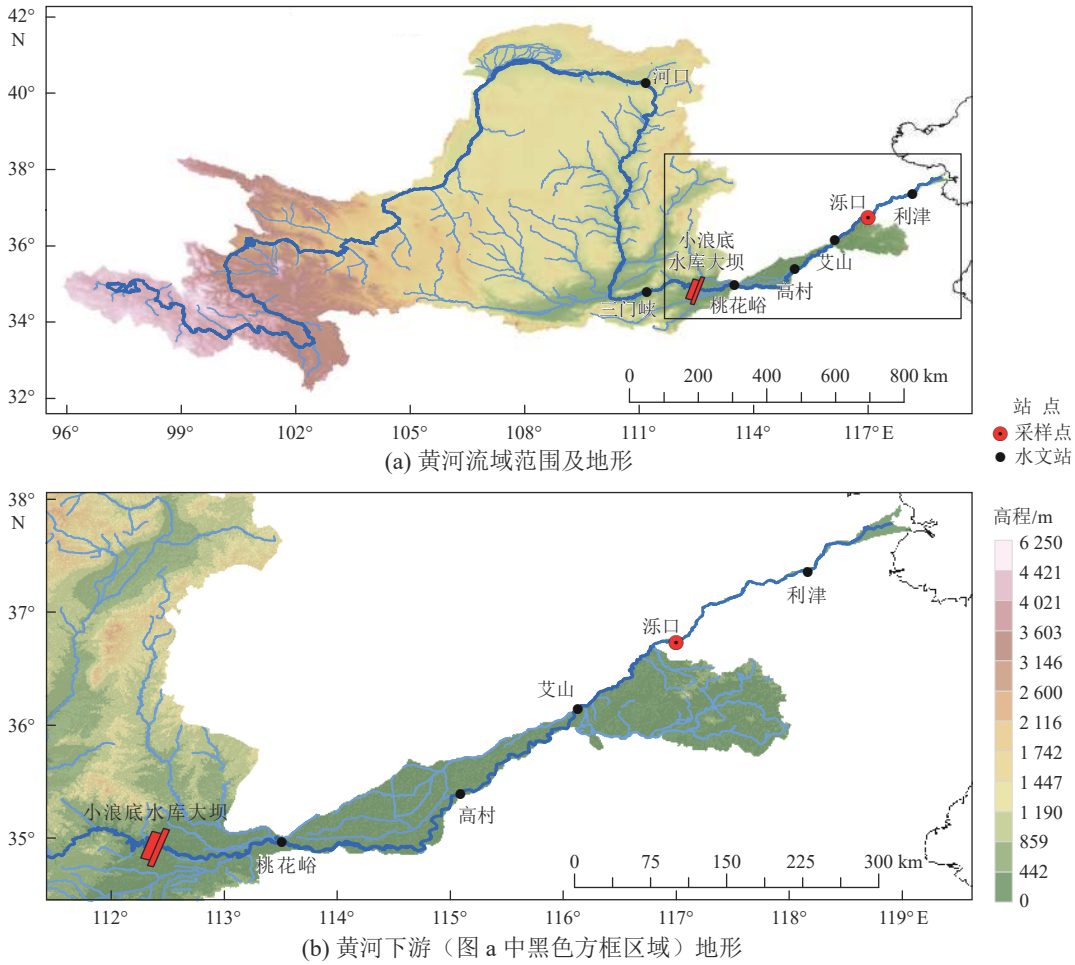
人类活动对于黄河的干预和影响除了流域水库和大坝的修建，以及调水调沙以外，还包括近年来国家在长江、黄河等大河流域实施的生态环境保护工程。在长江流域，最新的研究已经表明（Wang et al, 2023），与之前几十年的状况不同，在最近 10 年间（2012 年以来），长江下游营养盐的浓度和输出通量已经开始呈现出显著下降的趋势。与此同时，Ming 等（2023）发现长江下游的 DOC 浓度、悬浮颗粒物（Suspended Particulate Matter, SPM）中 POC 质量占比（即 POC%）、POC 中 δ^{13}C 值、颗粒氮（Particulate Nitrogen, PN）中 δ^{15}N 值在近几十年来也都发生了相应的改变。在同样受益于上述生态环境保护工程的黄河，Wu 等（2021）的研究表明，黄河下游的营养盐浓度和通量自 2001 年以来也开始呈现出与以往几十年持续上升不同的下降趋势。这些研究均表明，目前可能是长江、黄河等我国大河生源要素年代际趋势变化的“关键时间节点”，亟须开展相关研究以完整、准确记录其中生源要素在当前的状态，为国家进一步制定大河流域生态环境保护方案提供和积累重要的历史背景数据。

基于此，本研究于 2021 年 11 月至 2022 年 10 月在黄河下游泺口站进行了为期一年、每月一次的采样，测定河水中 DOC、有色溶解有机物（Chromophoric Dissolved Organic Matter, CDOM）、荧光溶解有机物（Fluorescent Dissolved Organic Matter, FDOM）、营养盐的浓度，以及 SPM 中生源要素指标（POC%、δ^{13}C 和 δ^{15}N），本研究利用这些数据全面探究了黄河下游水体中上述指标近期的变化特征，尤其关注调水调沙对上述指标的影响。此外，在整合本研究最新的数据与历史文献数据的基础上，进一步揭示了重要生源要素在调水调沙实施以来最近 20 年间的变化趋势。

1　材料与方法

1.1　研究区域

黄河全长 5 464 km，流域面积 79.5 × 10^4 km^2（图 1a），处于低降雨量、高蒸发量的干旱和半干旱地带（Ding et al, 2011）。自源头至内蒙古河口镇为黄河上游，全长 3 471 km。自河口镇至河南桃花峪为其中游，全长 1 206 km，该段流经黄土高原，造就了黄河水体高含沙量的特点。其中 1999 年 10 月开始蓄水、2000 年 5 月开始运行的小浪底水库（距离入海口 870 km），库区全长约 130 km，位于黄河中游最后一段峡谷的出口处。自桃花峪到入海口为其下游（图 1b），全长 786 km，中游侵蚀的泥沙在下游大量沉积，导致下游河床高于周围地面几米的“地上悬河”以及下游没有支流等独特现象（Ding et al, 2011）。



注：图中标出了一些关键控制站位，包括小浪底水库大坝位置及本研究的采样站位泺口。

图 1　黄河流域及其下游地形

Fig. 1　Topographic map of the Yellow River Basin and its lower reach

1.2　现场观测、样品采集和预处理

2021 年 11 月至 2022 年 10 月，在距离黄河入海口约 280 km 的下游泺口站（117°00′13″E,

36°43′53″N)(图 1)进行每月一次的表层河水样品采集，其中 2022 年 4 月和 5 月的 2 个样品由于新冠疫情影响未能采集，共获得一年观测期之内 10 个不同月份的样品。在每次采集过程中，现场使用 HACH 盐度计(型号为 HQ-40d)测定表层河水盐度(10 个样品盐度值均小于 0.54)。使用 Nalgene 高密度聚乙烯瓶储存样品，采样瓶预先用稀盐酸浸泡 24 h 以上，之后使用 Milli-Q 高纯水彻底清洗。在样品采集后 12 h 内，使用已预先称重、孔径为 0.7 μm 的 GF/F 玻璃纤维膜(Whatman 公司, 美国)过滤用于测定有机物的样品(过滤前先将样品摇匀，该膜在使用前已在 450 ℃ 下灼烧 5 h)。使用孔径为 0.45 μm 的醋酸纤维膜(Whatman 公司, 美国)过滤用于测定营养盐的样品(该膜在使用前已在 pH = 2 的稀盐酸中浸泡并使用 Milli-Q 水冲洗干净)，过滤后的滤液在加入体积分数为 1.5‰的饱和氯化汞溶液后于 4 ℃ 下保存至营养盐测定。过滤后的玻璃纤维膜保存于−20 ℃ 下用于后续 SPM 质量浓度、POC 和 PN 浓度及其稳定同位素(δ^{13}C 和 δ^{15}N)的测定。在玻璃纤维膜过滤后的滤液中，用于测定 DOC 浓度的部分在−20 ℃ 下保存直至测定，用于测定 CDOM 和 FDOM 浓度和性质的部分于 4 ℃ 下临时保存并于采样次日测定。

1.3 样品测定

1.3.1 SPM 质量浓度、POC、PN、δ^{13}C 和 δ^{15}N

过滤后的玻璃纤维膜在 50 ℃ 下烘干 48 h 以上直至恒重，将该质量与过滤前空白膜的质量做差，差值与过滤体积的商即为样品的 SPM 质量浓度(单位为 mg·L^{-1})。对于烘干后的过滤膜，将用于测定 POC 和 δ^{13}C(相对于 V-PDB)的部分放入浓盐酸蒸汽中熏 72 h 以上后再次烘干，而用于测定 PN 和 δ^{15}N(相对于大气中的氮气)的部分无须执行此操作步骤。将上述膜样品压实于锡舟中并使用同位素质谱仪(型号为 Delta plus XP, Thermo Electro 公司, 德国)测定。对于 δ^{13}C 和 δ^{15}N 这 2 个指标，其标准样品测试结果与标准值相比，偏差分别小于 0.1‰和 0.2‰。关于碳氮同位素质谱仪的测试细节参见 Gao 等(2014)。

1.3.2 DOC、CDOM 和 FDOM

DOC 浓度(单位为 μmol·L^{-1})使用总有机碳分析仪(型号为 TOC-VCPH, 岛津公司, 日本)，依据高温燃烧法(Guo et al, 1995)测定。样品在测定前使用高纯度的浓盐酸酸化至 pH ＜ 2。所有样品均被重复测定 3～5 次以保证平行测量结果的相对标准偏差小于 2%。每个测定日均建立新的标准曲线。测量时每隔 3 个样品插入一个 Milli-Q 水样品以监控测定过程中的程序空白。此外，测定实验室自配的 DOC 标准溶液和来自美国迈阿密大学的标准深海 DOC 样品以保证数据质量。

CDOM 吸收光谱使用紫外-可见分光光度计(型号为 TU-1810DPC, 普析通用仪器有限公司, 北京)测定，使用的石英比色皿的光程为 5 cm。测定得到的吸收光谱的波长范围为 200～800 nm，将各波长处的原始吸光度减去 650～800 nm 处的平均吸光度，以消除折射效应的影响，得到最终使用的各波长处的吸光度。各波长处的吸光系数(a)(单位为 m^{-1})的计算式为：

$$a_\lambda = 2.303A_\lambda/L, \tag{1}$$

式中：A 为各波长处的吸光度(无量纲)；λ 为波长(单位为 nm)；L 为光程(即 0.05 m)。在本研究中，使用 254 nm 处的吸光系数 a_{254} 来定量河水中 CDOM 浓度，使用 254 nm 处的吸光度(A_{254})与 DOC 浓度(此处单位为 mgC·L^{-1})的比值 SUVA$_{254}$(Specific UV Absorbance)(单位为 L·mgC^{-1}·m^{-1})来定量样品中溶解有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)的芳香化程度(Weishaar et al, 2003)，使用波长 275～295 nm 处的光谱斜率 $S_{275\text{-}295}$(单位为 nm^{-1})来估计样品中 CDOM 的分子量大小(Helms et al, 2008)。

使用荧光分光光度计(型号为 F-2500, 日立公司, 日本)测定 FDOM 的荧光激发-发射三维谱(Excitation-Emission Matrix, EEM)。测定过程中使用的石英比色皿的规格为 1 cm × 1 cm。激发波长的

扫描范围为 220～450 nm，步长为 5 nm。每一个激发波长下发射波长的扫描范围为 230～600 nm，测定时每 2 nm 记录 1 个数据。激发光和发射光的狭缝宽度均设定为 5 nm。根据 Kothawala 等（2013）的研究，自然水体在测定 FDOM 前一般不需要稀释，其内滤效应（inner filter effect）只需要根据其吸光度光谱校正即可。通过样品的吸光度光谱来计算内滤校正矩阵 ***I***，将其与经过光谱校正后的 EEM 相乘，以消除内滤效应的影响。内滤校正矩阵 ***I*** 的计算式为：

$$\boldsymbol{I}_{\lambda_{ex},\lambda_{em}} = 10^{0.5(A_{\lambda_{ex}}+A_{\lambda_{em}})}, \tag{2}$$

式中：$A_{\lambda_{ex}}$ 为激发波长下的吸光度；$A_{\lambda_{em}}$ 为发射波长下的吸光度（Murphy et al, 2010, 2013; Kothawala et al, 2013）。每个测定日均使用当天新配制的 0～6.4×10^{-2} μmol·L^{-1} 二水硫酸奎宁标准曲线，测定的 EEM 每一位置处的荧光读数均通过除以 Ex/Em = 350/450 nm 处 1.3×10^{-3} μmol·L^{-1} 浓度二水硫酸奎宁的荧光强度值予以校正。因此，本研究的荧光强度的单位为 ppb-QSE（ppb-Quinine Sulfate Equivalents）。FDOM 测定细节参见 Gao 等（2010）。

1.3.3　营养盐

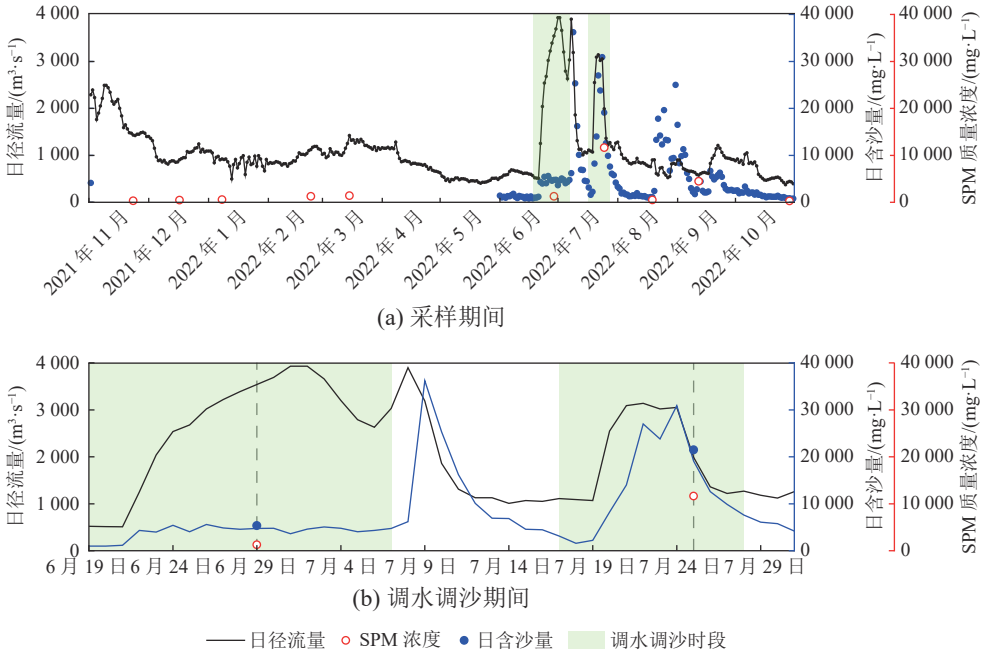
使用气泡分段流动分析仪（型号为 Sanplus System, Skalar Analytical, 荷兰）测定营养盐，得到 NO_3^-、SiO_3^{2-}、PO_4^{3-}、NH_4^+ 和 NO_2^- 五项营养盐的浓度。每个测定日均建立新的标准曲线。其中使用 Cd-Cu 柱将样品中的 NO_3^- 还原为 NO_2^-，测定结果（NO_3^- 与 NO_2^- 浓度之和）与在样品没有通过还原柱情况下测得的 NO_2^- 浓度值之差即为 NO_3^- 的浓度值。NO_3^-、SiO_3^{2-}、PO_4^{3-}、NH_4^+ 和 NO_2^- 的检出限（10 个空白样品测定结果的标准偏差的 3 倍）分别为 0.05、0.04、0.01、0.36 和 0.01 μmol·L^{-1}。营养盐测试的技术细节参见 Gao 等（2012）和 Wang 等（2023）。

2　2022 年黄河调水调沙

在为期一年的采样周期内（2021 年 11 月至 2022 年 10 月），根据由黄河水文局网站（http://www.hwswj.com.cn/）获取的日平均径流量和含沙量数据，黄河泺口站日均径流量和含沙量变化特征如图 2a 所示。在本文中，“含沙量”特指黄河水文局网站报告的数据，“SPM 质量浓度”特指本研究测得的 10 个样品的数据，2 个参数都反映了黄河水体在特定时间内 SPM 的质量浓度，都使用同一单位 mg·L^{-1}。在图 2b 中，将涉及调水调沙的 2022 年 6 月 19 日至 7 月 7 日以及 7 月 17 日至 28 日的数据分布放大处理，从中可以看到更多关于日径流量和日含沙量“脉冲式”变化的细节。

从图 2a 可以看出，黄河泺口站全年日径流量和日含沙量的最高值均出现在调水调沙期间，并且这 2 个指标在调水调沙的 1 个月内产生了剧烈的振荡变化。2022 年黄河汛前调水调沙前期调水阶段始于 6 月 19 日，7 月 4 日凌晨进入排沙阶段，整个汛前调水调沙结束于 7 月 7 日 22:00。其中 6 月 19 日小浪底水库开始进入前期调水阶段，3 天后的 6 月 22 日泺口站日径流量开始急剧增长，从 6 月 21 日的 510 m^3·s^{-1} 急速上升至 7 月 1 日和 2 日的峰值（均为 3 930 m^3·s^{-1}），其后短暂小幅回落至 7 月 6 日的 2 630 m^3·s^{-1}，之后随着调水调沙后期排沙阶段的到来又再次迅速上升至 7 月 8 日的 3 900 m^3·s^{-1}。此后，随着 7 月 7 日小浪底汛前调水调沙的结束，泺口站日径流量也回落至 7 月 12 日至 19 日的 1 010～1 130 m^3·s^{-1}。

在汛前调水调沙的调水阶段，与 6 月 19 日至 20 日的背景含沙量（分别为 971 和 970 mg·L^{-1}）相比，泺口站尽管在 6 月 22 日至 7 月 7 日含沙量略有上升，但上升幅度并不大，基本保持稳定，这 16 天的日含沙量均为 3 610～5 590 mg·L^{-1}。7 月 4 日小浪底水库开始进入排沙阶段，大约 4 天后泺口站接收到排沙的信号，于 7 月 8 日显示出日含沙量（6 200 mg·L^{-1}）上升的迹象，并于 1 天后的 7 月 9 日迅速达到峰值（36 200 mg·L^{-1}），该峰值仅维持 1 天，即于 7 月 10 日又开始急速下降，并于 7 月 18 日回落至调水调沙前的水平（1 580 mg·L^{-1}）（图 2b）。



注：日平均径流量和含沙量数据来自 http://www.hwswj.com.cn/；图 b 中 2 条虚线对应 2 次采样日期。

图 2 采样期间及调水调沙期间黄河下游泺口站日径流量和日输沙量变化

Fig. 2 Variations of daily river discharge and daily sediment concentration at the Luokou Station in the lower Yellow River during sampling period and WSR period

为了应对渭河 1 号洪水，保障黄河下游防洪安全，小浪底水库于 7 月 17 日至 28 日开始泄洪排沙运作，开展了一次汛期调水调沙（高兴等, 2023）。3 天后泺口站接收到这一信号，7 月 20 日至 31 日其日径流量和日含沙量又有一次明显升高的过程（图 2b），峰值分别出现在 7 月 22 日（径流量 3 140 $m^3 \cdot s^{-1}$）和 7 月 24 日（日含沙量 30 900 $mg \cdot L^{-1}$），这 2 个峰值分别相当于前期汛前调水调沙期间 7 月 1 日至 2 日径流量峰值的 80% 和 7 月 9 日含沙量峰值的 85%。并且，与 6 月 19 日至 7 月 7 日汛前调水调沙峰值仅维持一天的情况相比，7 月 17 日至 28 日汛期调水调沙泺口站日径流量和日含沙量的峰值均维持了 3 天以上。同一年份实施多次调水调沙在以往年份也有先例，如 2007 年实施了 2 次，2010 年甚至实施了 3 次，每一次都导致黄河下游利津站相应的一次日径流量和日含沙量“脉冲”变化的过程（Yu et al, 2013b; 吴念等, 2017）。此外，从 2022 年汛前和汛期两次调水调沙泺口站的响应时间来看，洪峰从小浪底大坝到泺口站大概需要 3 天。

2022 年黄河汛前和汛期两次调水调沙期间，本研究在泺口站的采样时间分别为 6 月 29 日和 7 月 25 日，其中 6 月 29 日处于汛前调水调沙的调水阶段，7 月 25 日处于汛期调水调沙的排沙阶段。6 月 29 日和 7 月 25 日的日径流量分别为 3 540 和 1 990 $m^3 \cdot s^{-1}$，前者明显高于后者，而日含沙量分别为 4 750 和 19 100 $mg \cdot L^{-1}$，前者明显低于后者（图 2b），即这两日泺口站分别表现出了“高径流量低含沙量”和“低径流量和高含沙量”的特征。本研究的这 2 次观测结果为我们“捕捉”到了在调水调沙、人造洪峰的背景下，黄河下游分别处于调水和排沙两种情景影响下的状态。

3 结 果

3.1 DOC 和 CDOM

本研究全年采集的 10 个样品中测得的 SPM 质量浓度的变化范围为 264～11 633 $mg \cdot L^{-1}$（表 1），

最低值和最高值分别出现在 2022 年 10 月 29 日和受调水调沙排沙阶段影响的 2022 年 7 月 25 日，后者是前者的约 44 倍。另外，在受调水调沙调水阶段影响的 2022 年 6 月 29 日测得的样品中 SPM 质量浓度为 1 254 mg·L^{-1}，仅约为 7 月 25 日的 11%（表 1）。

表 1　黄河下游泺口站采集的 10 个样品 SPM 质量浓度、DOC 浓度、a_{254}、SUVA$_{254}$ 和 $S_{275\text{-}295}$ 的测定结果

Table 1　Results of SPM mass concentration, DOC concentration, a_{254}, SUVA$_{254}$, and $S_{275\text{-}295}$ measured in the 10 samples collected at the Luokou Station from the lower Huanghe River

采样时间	SPM 质量浓度/(mg·L^{-1})	DOC 浓度/(μmol·L^{-1})	a_{254}/m^{-1}	SUVA$_{254}$/(L·mgC^{-1}·m^{-1})	$S_{275\text{-}295}$/nm^{-1}
2021 年 11 月 23 日	330	222	15.2	2.48	0.016 7
2021 年 12 月 17 日	444	187	13.0	2.52	0.015 5
2022 年 1 月 8 日	577	167	11.7	2.52	0.016 7
2022 年 2 月 23 日	1 257	172	12.2	2.57	0.016 5
2022 年 3 月 15 日	1 398	186	13.5	2.63	0.015 9
2022 年 6 月 29 日	1 254	160	11.3	2.54	0.025 4
2022 年 7 月 25 日	11 633	235	16.6	2.55	0.014 5
2022 年 8 月 19 日	489	217	14.4	2.40	0.017 9
2022 年 9 月 12 日	4 479	180	12.9	2.59	0.015 6
2022 年 10 月 29 日	264	177	12.2	2.49	0.018 0

泺口站采集的样品中生源要素的浓度和性质主要取决于上游来水中相关指标在全年的浓度变化，在此基础上，小浪底水库的调水调沙施加了进一步的影响。全年 10 个样品 DOC 浓度的最低值（160 μmol·L^{-1}）出现在调水调沙的调水阶段（2022 年 6 月），而最高值（235 μmol·L^{-1}）则出现在调水调沙的排沙阶段（2022 年 7 月），10 个样品的平均值为（190 ± 25）μmol·L^{-1}（图 3a 和表 1）。与 DOC 浓度类似，全年表征 CDOM 浓度的 a_{254} 的最低值（11.3 m^{-1}）和最高值（16.6 m^{-1}）也均出现在 2022 年 6 月、7 月（图 3a 和表 1）。综合结果表明：调水调沙对黄河下游 DOC 和 CDOM 的浓度产生了重要影响，使得这 2 个指标在调水调沙 1 个月左右内的变化幅度就决定了其在全年的变化范围。

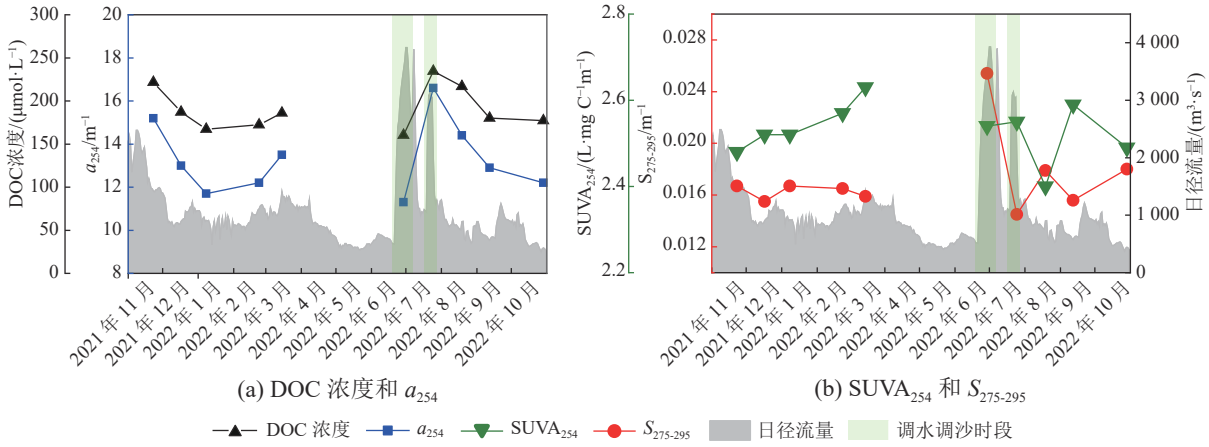


图 3　黄河下游泺口站 DOC 浓度和 a_{254} 值，以及 SUVA$_{254}$ 和 $S_{275\text{–}295}$ 值的变化

Fig. 3　Variations in DOC concentration and a_{254} value, as well as SUVA$_{254}$ and $S_{275\text{–}295}$ values at the Luokou Station in the lower Yellow River

表征 DOM 芳香化程度的 SUVA$_{254}$ 值在全年的变化范围并不大（2.40～2.63 L·mgC^{-1}·m^{-1}），最低值和最高值分别出现在 2022 年 8 月和 2022 年 3 月（图 3b 和表 1）。此外，对于表征 CDOM 分子量大小

的 $S_{275-295}$，其全年最大值和最小值也分别出现在 2022 年 6 月和 7 月（图 3b 和表 1）。$S_{275-295}$ 值越高，CDOM 分子量越小；$S_{275-295}$ 值越低，则 CDOM 分子量越大（Helms et al, 2008）。由此，$S_{275-295}$ 变化结果表明，调水调沙前期的调水阶段向下游带来了大量的低分子量 CDOM 物质，而随着调水调沙排沙阶段的到来，黄河下游全年分子量最低的 CDOM 物质又迅速在 1 个月之内被全年分子量最高的 CDOM 物质所取代。

3.2 FDOM

从全年 10 个样品 FDOM 的 EEM 中可以看出（图 4），最明显的峰是位于 Ex/Em = 230/350 nm 处的类蛋白质 A_T 峰（Coble, 2013）。该峰在 2022 年 3 月的样品中峰值最高（298 ppb-QSE），在寒冷期 12 月至翌年 3 月以及在调水调沙期间（6 月和 7 月）都是 EEM 中最重要的峰。从 8 月开始，该峰逐渐消失，并被 A_C 峰所取代（Ex/Em = 260/440 nm 附近，其命名也根据 Coble（2013）），从 8 月开始直到 11 月 A_C 峰在 EEM 中均占据最重要位置（图 4）。除上述 2 个峰以外，在 Ex/Em = 285/355 nm 位置附近也经常出现与 A_T 峰成对的 T 峰（Coble, 2013），该峰同样为类蛋白质峰；与 A_C 峰相反，T 峰在 8 月至 11 月不明显（图 4）。

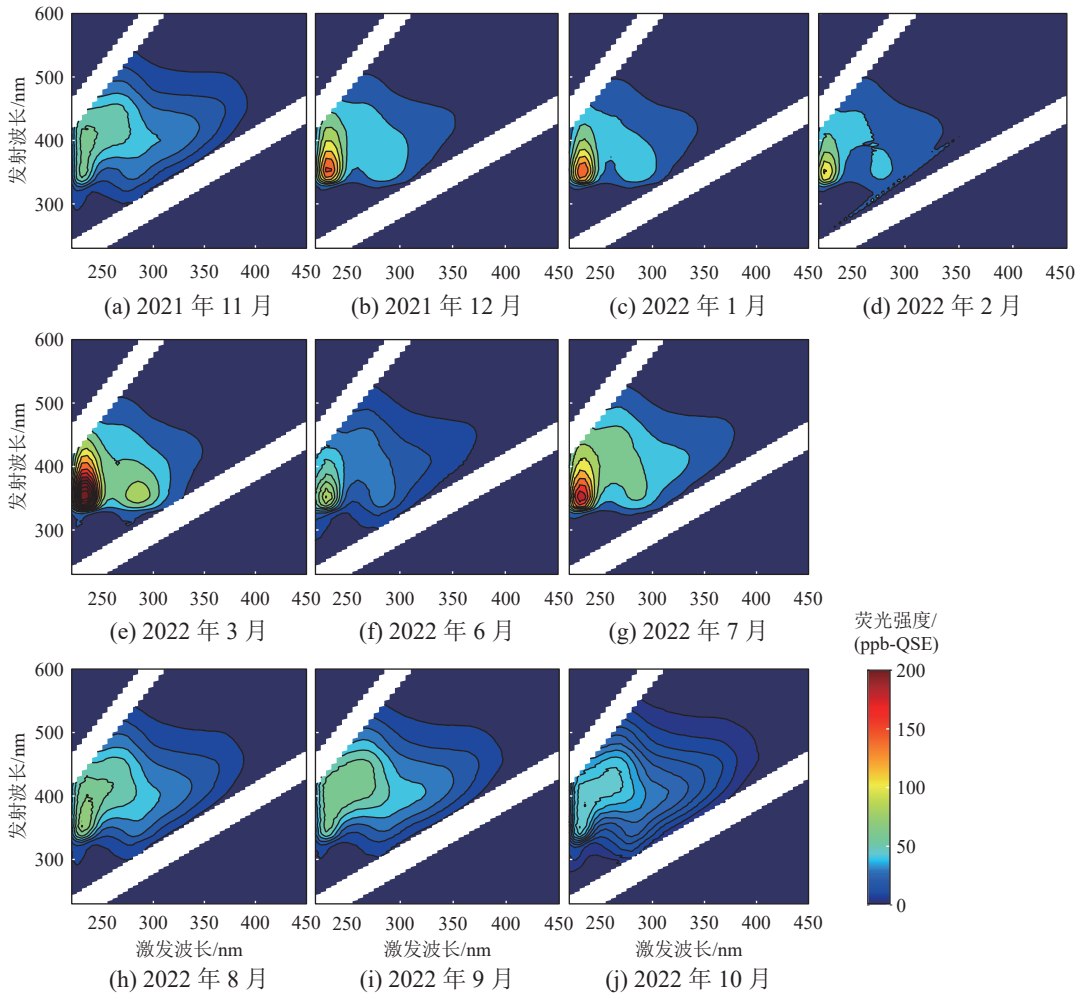


图 4 黄河下游泺口站样品测得的荧光激发-发射三维谱

Fig. 4 Fluorescence excitation-emission matrix spectra of the samples collected from the Luokou Station in the lower Yellow River

本研究解析得到 A_T、A_C 和 T 三个 FDOM 成分，结果如图 5 所示。除此之外，还研究了以往文献中经常报道的类腐殖质 C 峰（Ex/Em = 350/450 nm，其命名仍参考 Coble（2013））。在 4 个组分的全年变化中，2 个类腐殖质组分（A_C 和 C）之间及 2 个类蛋白质组分（A_T 和 T）之间的变化模式都十分相似，其中 A_C 和 C 组分峰高之间相关系数 $R^2 = 0.90$，A_T 和 T 组分峰高之间相关系数 $R^2 = 0.99$。在调水调沙期间，7 月处于排沙阶段样品的 4 个组分峰高均明显高于 6 月调水阶段样品的峰高（图 5），调水调沙的调水阶段急剧升高的径流量对 FDOM 的 4 个组分均产生了明显的“稀释效应”。

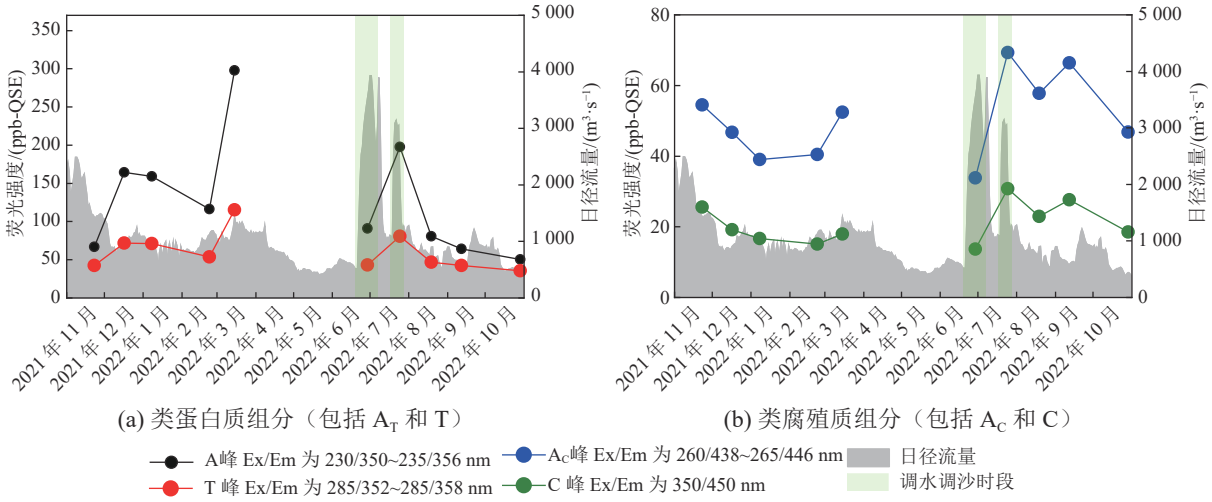


图 5　黄河下游泺口站样品测得的 FDOM 中 2 个类蛋白质组分及 2 个类腐殖质组分峰高的变化

Fig. 5　Variations in peak heights of the two protein-like components and the two humic-like components in FDOM measured from the samples collected at the Luokou Station in the lower Yellow River

3.3　POC%、$\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$

POC% 表明了 SPM 中有机碳组分的比例。全年 POC% 值介于 0.36%～1.44%（图 6 和表 2），最低值和最高值分别出现在 2022 年 2 月和 10 月。夏秋季 POC% 普遍较高，可能与该季节水体中较旺盛

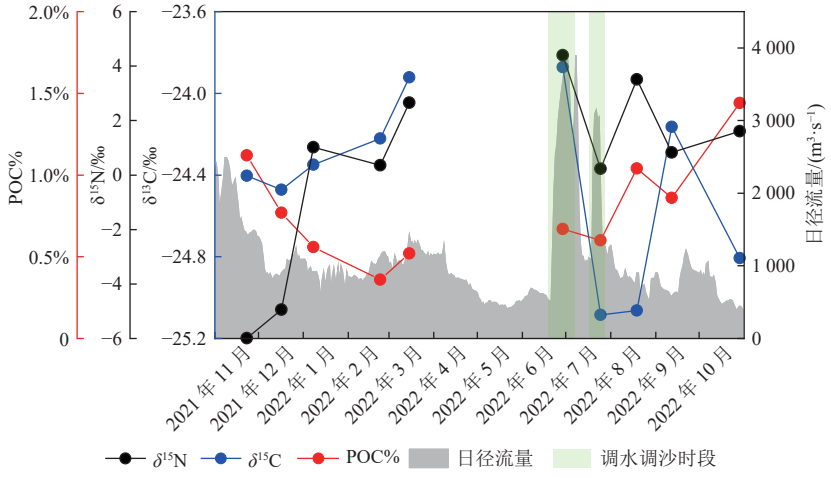


图 6　黄河下游泺口站样品测得的 SPM 中有机碳比例（POC%）及 POC 中 $\delta^{13}C$ 和 PN 中 $\delta^{15}N$ 的变化

Fig. 6　Variations in the proportion of organic carbon in SPM (POC%), as well as $\delta^{13}C$ in POC and $\delta^{15}N$ in PN, measured from the samples collected at the Luokou Station in the lower Yellow River

表 2 黄河下游泺口站采集样品 SPM 中 POC%、$\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 的测定结果

Table 2 POC%, $\delta^{13}C$, and $\delta^{15}N$ in SPM measured in the samples collected at the Luokou Station from the lower Huanghe River

采样时间	POC%	$\delta^{13}C$/‰	$\delta^{15}N$/‰	采样时间	POC%	$\delta^{13}C$/‰	$\delta^{15}N$/‰
2021 年 11 月 23 日	1.12%	−24.4	−6.0	2022 年 6 月 29 日	0.67%	−23.9	4.4
2021 年 12 月 17 日	0.77%	−24.5	−5.0	2022 年 7 月 25 日	0.60%	−25.1	0.2
2022 年 1 月 8 日	0.56%	−24.4	1.0	2022 年 8 月 19 日	1.04%	−25.1	3.5
2022 年 2 月 23 日	0.36%	−24.2	0.4	2022 年 9 月 12 日	0.86%	−24.2	0.8
2022 年 3 月 15 日	0.52%	−23.9	2.7	2022 年 10 月 29 日	1.44%	−24.8	1.6

的生物活动有关，而在寒冷的冬季该值一般较低，这可能是由调水调沙中急剧增加的径流量和输沙量对生物活动的扰动所致。2022 年 6 月和 7 月 2 个样品并没有显示出 POC% 高值。

$\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 这 2 个指标都可以指示河水 SPM 中外源有机物和自生来源有机物的相对比例，2 个指标的值越高，SPM 中自生有机物的比例也越高（Ming et al, 2023）。在图 6 和表 2 中，全年 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 的变化范围分别为−25.1‰～−23.9‰和−6.0‰～4.4‰。$\delta^{13}C$ 的最低值和最高值均分别出现在调水调沙期间的 2022 年 6 月和 7 月，说明调水调沙对黄河输出 SPM 中 POC 组成和性质变化具有重要影响。$\delta^{15}N$ 的最低值出现在冬季的 2021 年 11 月和 12 月，最高值出现在夏季的 2022 年 6 月和 8 月（表 2）。其中，2022 年 7 月 $\delta^{15}N$ 的低值（0.2‰）可能与采样当时处于第二次调水调沙有关。

3.4 营养盐

全年 10 个样品 NO_3^- 浓度在 205～309 μmol·L^{-1}，平均值为（253 ± 43）μmol·L^{-1}，最低值和最高值分别出现在 2022 年 8 月和 2022 年 2 月（表 3）。高值（大于 280 μmol·L^{-1}）均出现在较为寒冷的 2021 年 11 月至 2022 年 3 月，而低值（小于 230 μmol·L^{-1}）均出现在较为温暖的 2022 年 6 月至 10 月，该结果可能反映了不同季节河水中生物活动及径流量的影响。与 2022 年 8 月至 10 月的结果（205～225 μmol·L^{-1}）相比，2022 年 6 月和 7 月的调水调沙在强烈地改变 DOC 浓度、CDOM 浓度、FDOM 的类腐殖质组分含量的同时，对 NO_3^- 浓度产生的影响则相对较小，这 2 个月 NO_3^- 浓度分别为 210 和 212 μmol·L^{-1}，差别很小，并且这 2 个浓度值也并非全年的最高值或最低值。

表 3 黄河下游泺口站采集样品中营养盐的测定结果

Table 3 Nutrients concentrations measured in the samples collected at the Luokou Station from the lower Huanghe River

采样时间	NO_3^- 浓度/(μmol·L^{-1})	SiO_3^{2-} 浓度/(μmol·L^{-1})	PO_4^{3-} 浓度/(μmol·L^{-1})	NO_2^- 浓度/(μmol·L^{-1})	NH_4^+ 浓度/(μmol·L^{-1})
2021 年 11 月 23 日	282	116	0.44	1.83	7.5
2021 年 12 月 17 日	291	106	0.39	1.76	6.8
2022 年 1 月 8 日	292	105	0.45	1.76	1.5
2022 年 2 月 23 日	309	101	0.38	2.23	0.9
2022 年 3 月 15 日	292	98	0.41	1.85	1.5
2022 年 6 月 29 日	210	63	0.38	1.18	3.6
2022 年 7 月 25 日	212	117	0.43	0.14	7.6
2022 年 8 月 19 日	205	109	0.31	0.89	2.6
2022 年 9 月 12 日	212	122	0.53	0.06	8.0
2022 年 10 月 29 日	225	87	0.33	1.30	1.3

全年SiO_3^{2-}浓度在 63～122 μmol·L^{-1}，平均值为（102 ± 17）μmol·L^{-1}，最低值和最高值分别出现在 2022 年 6 月和 2022 年 9 月（表 3）。调水调沙中调水阶段突增的径流量对SiO_3^{2-}浓度同样产生了明显的“稀释效应”，使得 2022 年 6 月的浓度达到全年的最低值。2022 年 7 月排沙阶段明显升高的 SPM 质量浓度尽管也使SiO_3^{2-}浓度在短时间内有所升高，但并未达到全年最高值。

黄河泺口站全年PO_4^{3-}浓度一般较低，均在 0.31～0.53 μmol·L^{-1}，平均值为（0.40 ± 0.06）μmol·L^{-1}，且变化幅度不大，调水调沙也没有明显地改变PO_4^{3-}的浓度（表 3）。与长江相比（Gao et al, 2012; Wang et al, 2023），黄河全年较高的NO_3^-浓度和较低的PO_4^{3-}浓度对应了黄河下游泺口站测得的全年极高的NO_3^-/PO_4^{3-}值（大于 397）。

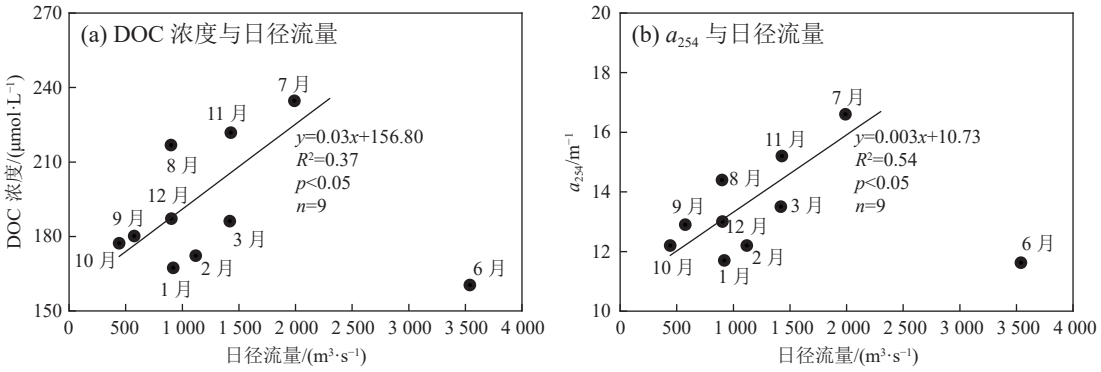
全年 10 个样品NH_4^+和NO_2^-的变化范围分别为 0.9～8.0 μmol·L^{-1} 和 0.1～2.2 μmol·L^{-1}，平均值分别为（4.1 ± 3.0）和（1.3 ± 0.7）μmol·L^{-1}（表 3）。与NO_3^-浓度相比，NH_4^+和NO_2^-的浓度低一个数量级以上。另外，调水调沙期间NH_4^+和NO_2^-的浓度也在其余月份的浓度变化范围之内。NO_2^-浓度在较寒冷的 2021 年 11 月至 2022 年 3 月（1.8～2.2 μmol·L^{-1}）明显高于较为温暖的 2022 年 6 月至 10 月（0.1～1.3 μmol·L^{-1}）。

4　讨　论

4.1　径流量对溶解态生源要素浓度的影响

Creed 等（2015）指出，径流量对溶解态生源要素的浓度可能产生“冲刷效应”或“稀释效应”，前者表现为径流量的增加导致生源要素浓度的增加，而后者则相反。Zhao 等（2021）和 Ming 等（2023）研究均表明，在长江下游，径流量的季节变化对 DOC 浓度往往产生冲刷效应，DOC 浓度与径流量表现为正相关关系。另一方面，Gao 等（2012）和 Wang 等（2023）研究则表明，针对营养盐，长江径流量的季节变化对下游NO_3^-和PO_4^{3-}表现为“稀释效应”，而对SiO_3^{2-}则既不表现为“冲刷效应”也不表现为“稀释效应”。

在黄河下游，本研究发现，对于大部分溶解态生源要素指标，如 DOC、a_{254}、FDOM 中的 2 个类腐殖质组分（A_C 和 C）和SiO_3^{2-}，在调水调沙的调水阶段，随着径流量的急剧增加，上述指标均出现全年浓度的最低值。进一步分析发现，如果去掉 2022 年 6 月的数据点，则与长江下游类似，黄河下游径流量对 DOC 浓度和 a_{254} 值也总体上表现为“冲刷效应”（图 7），而 2022 年 6 月进一步急剧增加的径流量反而产生了“稀释效应”，使这 2 个指标呈现出全年的最低值。



注：图中拟合线计算所依据的数据不包括 6 月的结果。

图 7　黄河下游泺口站采集样品测得的 DOC 浓度和 a_{254} 值与日径流量的关系

Fig. 7　The relationships between daily river discharge and DOC concentration, and between daily river discharge and a_{254} value of the samples collected from the Luokou Station in the lower Yellow River

对于NO_3^-、PO_4^{3-}和 FDOM 的 2 个类蛋白质组分（A_T 和 T），尽管 2022 年 6 月其浓度与其他月份相比处于较低水平，但并没有达到全年最低值（表 3 和图 5），说明这些组分除了受到径流量的影响外，还受到生物活动等其他因素的控制。Ming 等（2023）研究表明，长江下游 SPM 中高的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 值往往指示了 POC 中高比例的自生有机物或当地较活跃的生物活动。而在 2022 年 6 月的黄河下游泺口站，本研究测得的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 同时达到了全年的最高值，这一现象进一步佐证了除受到径流量影响以外，河水中生源要素也受到不同季节不同强度生物活动的影响。

$S_{275-295}$ 值在 2022 年 6 月（0.025 4 nm^{-1}）也远远高于其他月份（均小于 0.018 0 nm^{-1}）（图 3b 和表 1）。根据 Helms 等（2008），上述结果进一步表明小浪底水库调水调沙的调水阶段为黄河下游带来了大量的低分子量 CDOM 物质。之后，在 2022 年 7 月调水调沙的排沙阶段，样品中 SPM 质量浓度急剧升高，DOC 浓度、a_{254} 值以及 FDOM 中的 2 个类腐殖质组分（A_C 和 C）都同时达到了全年最高值，并且 $S_{275-295}$ 和 $\delta^{13}C$ 这 2 个指标也达到了全年最低值。排沙阶段大幅升高的 SPM 质量浓度又为黄河下游带来了低 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 值的 SPM 物质及分子量较大的 CDOM。这些情况说明，调水调沙通过径流量和输沙量的急剧变化，对河水中生源要素的影响十分快速且复杂。

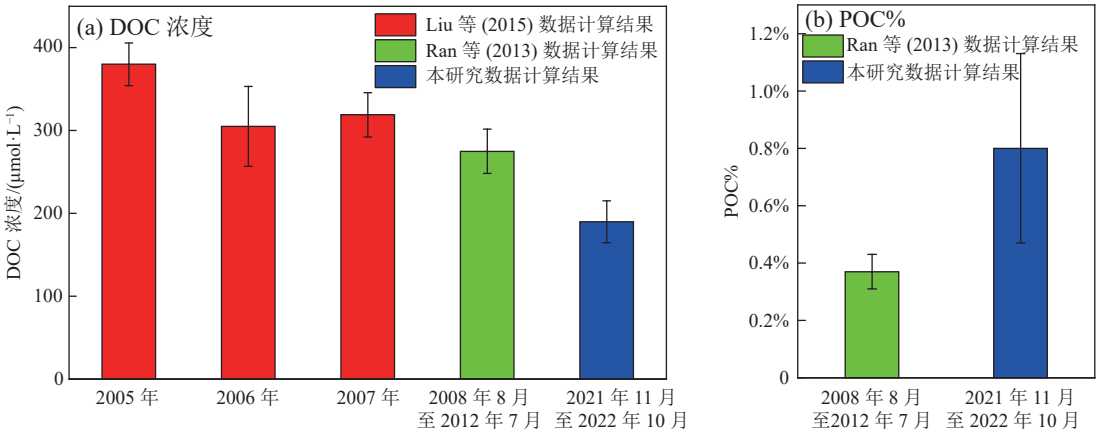
4.2 年代际变化趋势

Wu 等（2021）研究了本世纪以来（2001 年至 2018 年）黄河下游营养盐浓度的变化趋势，发现溶解无机氮（dissolved inorganic nitrogen, DIN, 为NO_3^-、NH_4^+和NO_2^-三者之和）、SiO_3^{2-}、PO_4^{3-}三种营养盐浓度都在持续下降，将其归因于近年来流域化肥施用量的严格管控、污水处理工艺的提高及流域各项生态环境保护工程的有效实施。本研究于 2021 年 11 月至 2022 年 10 月在黄河下游泺口站测得的 DIN、SiO_3^{2-}和PO_4^{3-}的浓度范围分别为 209～312、63～122 和 0.31～0.53 $\mu mol \cdot L^{-1}$（表 3）。对于 DIN，与 Wu 等（2021）近 5 年（2014 年至 2018 年）的数据相比，本研究 2021 年 11 月至 2022 年 10 月一年中季节变化范围明显偏小，此外，本研究测得的 DIN 最高值（312 $\mu mol \cdot L^{-1}$）与 2014 年至 2018 年间最高值（这 5 年年内最高值在 327～373 $\mu mol \cdot L^{-1}$）相比略有降低。对于SiO_3^{2-}，未观测到 2021 年 11 月至 2022 年 10 月（本研究数据）与 2014 年至 2018 年（Wu et al, 2021）两个时间段（0.52～136 $\mu mol \cdot L^{-1}$）之间SiO_3^{2-}浓度明显的变化趋势。对于PO_4^{3-}，本研究 2021 年 11 月至 2022 年 10 月的浓度值一般高于 Wu 等（2021）中 2014 年至 2018 年的浓度值，但与 Wu 等（2021）中 2001 年至 2013 年的数据相比仍呈现出明显下降的趋势。总之，本研究最新的数据进一步证实了 Wu 等（2021）提出的本世纪以来黄河下游营养盐浓度处于逐渐下降趋势的观点。

Liu 等（2015）于 2005 年至 2007 年以每 10 天一次的频率采集了黄河下游泺口站的样品，分析表明 2005 年、2006 年、2007 年该站点 DOC 浓度的年度平均值分别为 380 $\mu mol \cdot L^{-1}$（范围在 216～847 $\mu mol \cdot L^{-1}$）、305 $\mu mol \cdot L^{-1}$（范围在 83～598 $\mu mol \cdot L^{-1}$）、319 $\mu mol \cdot L^{-1}$（范围在 130～569 $\mu mol \cdot L^{-1}$）。Ran 等（2013）于 2008 年 8 月至 2012 年 7 月在黄河下游利津站（据入海口约 110 km）每周一次采样的结果表明，这 4 年 DOC 浓度平均值为 275 $\mu mol \cdot L^{-1}$。与 2005 年至 2007 年的数据相比，2008 年至 2012 年黄河下游 DOC 的浓度已经呈现出明显的下降。本研究则更进一步表明，黄河下游 DOC 浓度下降趋势直至 2021 年至 2022 年仍未停止，DOC 浓度的年度平均值由 2008 年至 2012 年的 275 $\mu mol \cdot L^{-1}$ 继续降低至 2021 年 11 月至 2022 年 10 月的 190 $\mu mol \cdot L^{-1}$（范围在 160～235 $\mu mol \cdot L^{-1}$）（表 1 和图 8a）。上述趋势很可能是黄河入海径流量在本世纪以来逐步恢复、气候变化及流域生态环境保护工程的实施等因素综合作用的结果（Kong et al, 2015b; Zhang et al, 2021）。

此外，Ran 等（2013）在利津站的研究还表明，黄河下游 SPM 中 POC% 在 2008 年 8 月至 2012 年 7 月的年度平均值为 0.37%，而本研究泺口站 2021 年 11 月至 2022 年 10 月的平均值为 0.80%（0.36%～

1.44%)(图 6 和表 2)，说明近年来该指标在黄河下游可能存在上升的迹象(图 8b)。该上升趋势与邻近的长江下游的相关发现一致(Ming et al, 2023)，可能反映了近年来长江和黄河等我国大河河水中泥沙含量下降、水体停留时间延长、自生有机物比例增高的状况。需要指出的是，利津站和泺口站尽管都处在黄河下游，但两站之间仍相距约 170 km，两地之间生源要素本身的空间差异也会对上述不同时期的比较造成一定的干扰。但上述关于营养盐和有机物等生源要素指标的趋势变化仍表明，同长江一样，黄河在最近几十年，尤其是在 2002 年调水调沙实施后，其水沙关系、生源要素含量和生态系统结构正在经历着复杂而深刻的变化，而当前正处于这一转型过程的关键时间节点。



注：2005 年至 2007 年泺口站 DOC 数据(红色)来自 Liu 等(2015)，2008 年 8 月至 2012 年 7 月利津站数据(绿色)来自 Ran 等(2013)，2021 年 11 月至 2022 年 10 月泺口站数据(蓝色)为本研究观测数据。

图 8　近 20 年黄河下游 DOC 浓度和 SPM 中 POC% 值变化

Fig. 8　Variations of DOC concentration and POC% in SPM in the lower Yellow River over the past 20 years

5　结　语

本研究在 2021 年 11 月至 2022 年 10 月期间，采集了黄河下游泺口站表层河水样品，测定了包括 DOC 和 CDOM 浓度、FDOM、POC 及营养盐等一系列指标，结果表明，调水调沙已经成为决定黄河下游生源要素浓度和输出通量在全年变化的重要因素。调水阶段中急剧增加的径流量通过“稀释效应”明显降低了大多数生源要素(如 DOC、CDOM、FDOM 中 2 种类腐殖质组分、SiO_3^{2-})的浓度，使其浓度达到了全年的最低值。另外，这一阶段 $S_{275-295}$、$\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 的最高值也意味着调水调沙的调水过程为黄河下游带来了更多的小分子量 CDOM 和具有更高自生有机物比例的 SPM 物质。在短短一个月之内，调水调沙后期排沙阶段中 DOC、CDOM、FDOM 中 2 种类腐殖质等浓度指标则迅速呈现出全年的最高值，同时 $S_{275-295}$、$\delta^{13}C$ 则表现为全年的最低值。本研究不仅进一步证实了调水调沙对黄河生源要素输出的关键作用，还揭示了调水和排沙两个阶段如何及在多大程度上影响着黄河下游生源要素的浓度和组成。

先前的研究(Wu et al, 2021)已经证实，在流域生态环境保护工程开展和实施后，黄河下游氮、磷营养盐浓度已经呈现出新的年代际变化趋势，由 20 世纪下半叶的持续上升趋势转变为本世纪最近 20 年的下降趋势。本研究则进一步表明，DOC 浓度在最近 20 年间也可能产生了显著的下降趋势，而同时期 SPM 中有机物组成比例(POC%)则可能存在升高的迹象。上述生源要素指标的变化趋势及其受控机制需要今后在更大采样频率和积累更多现场观测数据的基础上进一步明确和阐释。

参考文献 (References):

陈俊卿, 范勇勇, 吴文娟, 等, 2019. 2016−2017年调水调沙中断后黄河口演变特征[J]. 人民黄河, 41(8): 6-10. CHEN J Q, FAN Y Y, WU W J, et al, 2019. Evolution characteristics of the Yellow River Estuary after interruption of the Yellow River water and sediment regulation in 2016-2017[J]. Yellow River, 41(8): 6-10.

高兴, 朱呈浩, 陈翠霞, 等, 2023. 考虑黄河水沙丰枯变化的小浪底水库调水调沙优化研究[J]. 人民黄河, 45(10): 19-24. GAO X, ZHU C H, CHEN C X, et al, 2023. Study on the optimization of water and sediment regulation of the Xiaolangdi Reservoir considering the change of wet-dry water and sediment in the Yellow River[J]. Yellow River, 45(10): 19-24.

苏志明, 孙永福, 宋玉鹏, 等, 2022. 基于GEE和GIS的黄河三角洲面积多尺度时间序列分析[J]. 海洋科学进展, 40(1): 90-101. SU Z M, SUN Y F, SONG Y P, et al, 2022. Multiscale time series analysis of Yellow River Delta area based on GEE and GIS[J]. Advances in Marine Scienc, 40(1): 90-101.

王柯萌, 孙永福, 宋玉鹏, 等, 2019. 调水调沙对黄河三角洲切变锋及冲淡水扩散的影响[J]. 海洋科学进展, 37(4): 551-564. WANG K M, SUN Y F, SONG Y P. et al, 2019. Characteristics of shear fronts and dispersal of diluted water during the water-sediment regulation scheme in Yellow River Delta[J]. Advances in Marine Science, 37(4): 551-564.

吴念, 刘素美, 张桂玲, 2017. 黄河下游调水调沙与暴雨事件对营养盐输出通量的影响[J]. 海洋学报, 39(6): 114-128. WU N, LIU S M, ZHANG G L, 2017. Impacts of water-sediment regulation and rainstorm events on nutrient transports in the lower Huanghe River[J]. Haiyang Xuebao, 39(6): 114-128.

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[J]. 环境科学, 30(12): 3534-3540. YAO Q Z, YU Z G, WANG T, et al, 2009. Effect of the first water-sediment regulation on the variations of dissolved inorganic nutrients' concentrations and fluxes in the lower main channel of the Yellow River[J]. Environmental Science, 30(12): 3534-3540.

张效龙, 邱汉学, 张权, 2001. 环渤海经济区水资源现状及其可持续利用对策[J]. 海岸工程, 20(1): 64-71. ZHANG X L, QIU H X, ZHANG Q, 2001. Current situation of water resources in the circum-Bohai area and its sustainable utilization measures[J]. Coastal Engineering, 20(1): 64-71.

张永领, 王明仕, 董玉龙, 2015. 黄河小浪底水库水沙调控对DOC输送的影响[J]. 环境科学, 36(4): 1249-1255. ZHANG Y L, WANG M S, DONG Y L, 2015. Effect of the runoff-sediment control of the Xiaolangdi Reservoir on DOC transport[J]. Environmental Science, 36(4): 1249-1255.

BI N S, SUN Z Q, WANG H J, et al, 2019. Response of channel scouring and deposition to the regulation of large reservoirs: a case study of the lower reaches of the Yellow River (Huanghe)[J]. Journal of Hydrology, 568: 972-984.

CHEN J S, WANG F Y, MEYBECK M, et al, 2005. Spatial and temporal analysis of water chemistry records (1958-2000) in the Huanghe (Yellow River) basin[J]. Global Biogeochemical Cycles, 19: GB3016.

COBLE P G, 2013. Colored dissolved organic matter in seawater[M]. Cambridge, UK: Woodhead Publishing: 98-118.

CREED I F, MCKNIGHT D M, PELLERIN B A, et al, 2015. The river as a chemostat: fresh perspectives on dissolved organic matter flowing down the river continuum[J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 72(8): 1272-1285.

DING T P, GAO J F, TIAN S H, et al, 2011. Silicon isotopic composition of dissolved silicon and suspended particulate matter in the Yellow River, China, with implications for the global silicon cycle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75(21): 6672-6689.

GAO L, FAN D D, LI D J, et al, 2010. Fluorescence characteristics of chromophoric dissolved organic matter in shallow water along the Zhejiang coasts, Southeast China[J]. Marine Environmental Research, 69(3): 187-197.

GAO L, LI D J, ZHANG Y W, 2012. Nutrients and particulate organic matter discharged by the Changjiang (Yangtze River): seasonal variations and temporal trends[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 117: G04001.

GAO L, LI D J, ISHIZAKA J, 2014. Stable isotope ratios of carbon and nitrogen in suspended organic matter: seasonal and spatial dynamics along the Changjiang (Yangtze River) transport pathway[J]. Journal of Geophysical Research:

Biogeosciences, 119(8): 1717-1737.

GUO L D, SANTSCHI P H, WARNKEN K W, 1995. Dynamics of dissolved organic carbon (DOC) in oceanic environments[J]. Limnology and Oceanography, 40(8): 1392-1403.

HELMS J R, STUBBINS A, RITCHIE J D, et al, 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter[J]. Limnology and Oceanography, 53(3): 955-969.

KONG D X, MIAO C Y, WU J W, et al, 2015a. Bi-objective analysis of water-sediment regulation for channel scouring and delta maintenance: a study of the lower Yellow River[J]. Global and Planetary Change, 133: 27-34.

KONG D X, MIAO C Y, WU J W, et al, 2015b. The hydro-environmental response on the lower Yellow River to the water-sediment regulation scheme[J]. Ecological Engineering, 79: 69-79.

KOTHAWALA D N, MURPHY K R, STEDMON C A, et al, 2013. Inner filter correction of dissolved organic matter fluorescence[J]. Limnology and Oceanography: Methods, 11(12): 616-630.

LI X Y, CHEN H T, JIANG X Y, et al, 2017. Impacts of human activities on nutrient transport in the Yellow River: the role of the water-sediment regulation scheme[J]. Science of the Total Environment, 592: 161-170.

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[J]. Journal of Hydrology, 430: 103-110.

LIU J R, SONG X F, WANG Z M, et al, 2015. Variations of carbon transport in the Yellow River, China[J]. Hydrology Research, 46(5): 746-762.

MING Y, GAO L, GUO L D, 2023. Dissolved and particulate organic carbon dynamics in the lower Changjiang River on timescales from seasonal to decades: response to climate and human impacts[J]. Journal of Marine Systems, 239: 103855.

MURPHY K R, BUTLER K D, SPENCER R G M, et al, 2010. Measurement of dissolved organic matter fluorescence in aquatic environments: an interlaboratory comparison[J]. Environmental Science & Technology, 44(24): 9405-9412.

MURPHY K R, STEDMON C A, GRAEBER D, et al, 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC[J]. Analytical Methods, 5(23): 6557-6566.

RAN L S, LU X X, SUN H G, et al, 2013. Spatial and seasonal variability of organic carbon transport in the Yellow River, China[J]. Journal of Hydrology, 498: 76-88.

RAN X B, CHE H, ZANG J Y, et al, 2015. Variability in the composition and export of silica in the Huanghe River Basin[J]. Science China Earth Sciences, 58: 2078-2089.

WANG H J, YANG Z S, SATIO Y, et al, 2006. Interannual and seasonal variation of the Huanghe (Yellow River) water discharge over the past 50 years: connections to impacts from ENSO events and dams[J]. Global and Planetary Change, 50(3/4): 212-225.

WANG H J, YANG Z S, SATIO Y, et al, 2007. Stepwise decreases of the Huanghe (Yellow River) sediment load (1950−2005): impacts of climate change and human activities[J]. Global and Planetary Change, 57(3/4): 331-354.

WANG H J, SAITO Y, ZHANG Y, et al, 2011. Recent changes of sediment flux to the Western Pacific Ocean from major rivers in East and Southeast Asia[J]. Earth-Science Reviews, 108(1/2): 80-100.

WANG Y, GAO L, MING Y, et al, 2023. Recent declines in nutrient concentrations and fluxes in the lower Changjiang River[J]. Estuaries and Coasts, 46: 1475-1493.

WEISHAAR J L, AIKEN G R, BERGAMASCHI B A, et al, 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. Environmental Science & Technology, 37(20): 4702-4708.

WU N, LIU S M, ZHANG G L, et al, 2021. Anthropogenic impacts on nutrient variability in the lower Yellow River[J]. Science of the Total Environment, 755: 142488.

XIA X H, DONG J W, WANG M H, et al, 2016. Effect of water-sediment regulation of the Xiaolangdi reservoir on the concentrations, characteristics, and fluxes of suspended sediment and organic carbon in the Yellow River[J]. Science of the Total Environment, 571: 487-497.

YU Y G, SHI X F, WANG H J, et al, 2013a. Effects of dams on water and sediment delivery to the sea by the Huanghe (Yellow River): the special role of water-sediment modulation[J]. Anthropocene, 3: 72-82.

YU Y G, SHI X F, WANG H J, et al, 2013b. New discharge regime of the Huanghe (Yellow River): causes and implications[J]. Continental Shelf Research, 69: 62-72.

ZHANG L J, WANG L, CAI W J, et al, 2013. Impact of human activities on organic carbon transport in the Yellow River[J]. Biogeosciences, 10(4): 2513-2524.

ZHANG J J, LI F, LÜ Q M, et al, 2021. Impact of the water-sediment regulation scheme on the phytoplankton community in the Yellow River estuary[J]. Journal of Cleaner Production, 294: 126291.

ZHAO L, GAO L, GUO L D, 2021. Seasonal variations in molecular size of chromophoric dissolved organic matter from the lower Changjiang (Yangtze) River[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 126(8): e2020JG006160.

The Impact of Water and Sediment Regulation on Monthly Changes of Downstream Organic Matter and Nutrients in the Yellow River in 2022

GAO Shuming[1], YAO Ailin[1], MING Yue[1,2], WANG Xianye[1], GAO Lei[1]

（1. *Institute of Estuarine and Coastal Research*, *East China Normal University*, Shanghai 200241, China；
2. *State Environmental Protection Key Laboratory of Marine Ecosystem Restoration*, *National Marine Environmental Monitoring Center*, Dalian 116023, China）

Abstract: From November 2021 to October 2022, 12 monthly samplings were conducted at Luokou Station in the lower Yellow River (Huanghe River) to measure dissolved organic carbon (DOC), chromophoric dissolved organic matter (CDOM), fluorescent dissolved organic matter (FDOM), nutrients, as well as the proportion of POC, δ^{13}C and δ^{15}N values in suspended particulate matter (SPM) in the river water. The results indicate that water and sediment regulation (WSR) has become a key factor in controlling the pattern of annual changes in various biogenic elements in the lower Yellow River, and determines the upper and lower limits of its annual variation range. During the early stage of WSR, the pulsed increase of river discharge caused the concentration of DOC, CDOM and humic-like components in FDOM, and δ^{13}C and δ^{15}N to their lowest values in a year, through water dilution, while the CDOM spectral slope ($S_{275–295}$) reached its highest value. In the late stage of WSR, the above parameters reached their annual extreme values in the opposite direction. In the past 20 years, under the influences of WSR, watershed ecological environment protection projects and climate change, the concentrations of nutrients and DOC in the lower Yellow River have shown significant downward trends, while the increase in the proportion of organic matter in SPM has also shown preliminary signs. The concentrations, compositions, properties, and output fluxes of biogenic elements in the lower Yellow River are undergoing complex and profound changes, which will directly affect the marine ecological environment of the Yellow River estuary. This study helps us further understand the response characteristics and feedback mechanisms of major river biogenic elements, as well as their potential impacts on adjacent marine ecosystems, in the context of human activities.

Keywords: the Yellow River (Huanghe River)；water and sediment regulation；dissolved organic carbon (DOC)；particulate organic carbon (POC)；chromophoric dissolved organic matter (CDOM)；fluorescent dissolved organic matter (FDOM)；nutrients

Received: August 7, 2023 **Online:** January 15, 2024