

渤海中部 COD 的时空分布特征及其对富营养化的贡献分析*

张 艳 李秋芬 赵 俊 崔正国 周明莹 朱建新
丁东生 过 锋 刘传霞 曲克明^①

(农业部海洋渔业可持续发展重点实验室 山东省渔业资源与生态环境重点实验室
中国水产科学研究院 黄海水产研究所 青岛 266071)

摘要 以 2013 年春、夏、秋、冬 4 个季节对渤海中部海区的调查数据为依据,对调查海域表、中、底层水体的化学耗氧量(Chemical oxygen demand, COD)的时空分布、来源及其对富营养化的贡献等进行了分析。结果显示,调查海域 COD 平均含量以夏季最高,秋季次之,春季最低。垂直分布差异表现为春季表层最高,中层最低;夏季表层最高,底层最低;秋季和冬季均为中层最高,底层最低。各站位 COD 平均浓度水平分布在春季无明显的高值出现,含量分布较均匀,夏季 COD 从西向东呈降低趋势,高值主要分布于西部海域;秋季和冬季 COD 从北向南呈递减趋势,高值分布于调查海域北部。调查海域各站位营养指数 E 值变化范围为 0.088–2.995,平均值为 0.337 ± 0.403 ,大于 1 的站位有 25 个,其中,秋季 20 个,冬季 5 个,表明大部分调查海域水质未达到富营养化状态,处于较低营养水平。COD 对调查海域富营养化的贡献率为 46.15%–141.41%,平均值为 $(71.36 \pm 14.98)\%$,表明 COD 在渤海海区富营养化中占据了主要地位。

关键词 渤海; COD; 分布特征; 富营养化贡献

中图分类号 X145 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2016)04-0043-06

渤海是一个半封闭型海域,水体交换能力差,环境容纳量有限。周边区域工农业较发达,城市人口密集,大量的陆源污染物直接入海,导致海域污染日益严重。据《2008 年渤海海洋环境质量公报》(国家海洋局, 2009)的数据显示,渤海沿岸实时监测的陆源入海排污口有 100 个左右,超标排放现象严重,导致其邻近海域生态环境有所恶化,海水受到不同程度污染。

有机物是海洋中一类重要的污染物质,人们通常将化学耗氧量(Chemical oxygen demand, COD)等作为表征水体中有机物含量的有效指标,来间接反映水体中有机物污染程度, COD 值越大,说明水体中有机物污染越严重(Kawabe *et al.*, 1997)。化学耗氧有机物

是可能引起海水富营养化的重要因子,它可以为海洋浮游植物生长提供碳源,直接促进浮游植物生长,因而, COD 与赤潮之间也存在密切的联系(王颢等, 2008)。因此,有必要对整个渤海海区的 COD 含量分布、影响因素及其对海水富营养化的贡献进行深入研究,从而为渤海发生富营养化、有害赤潮等海洋生态环境问题的预警和防治提供必要的科学依据。

本研究依托于农业部溢油专项课题,以 2013 年春、夏、秋、冬 4 个季节对渤海中部海区的调查数据为依据,对表、中、底层水体中 COD 含量在海域中的水平分布及随季节的变化特征,与其他环境因子的关系及对富营养化的贡献等进行了探讨,以期了解

*农业部溢油专项“渤海生态环境监测评估”(农办渔【2012】117号)和“应对溢油关键技术专项研究”(2012-NZ-5739)共同资助。张 艳, E-mail: yanzhang@ysfri.ac.cn

^①通讯作者: 曲克明, 研究员, E-mail: qukm@ysfri.ac.cn

收稿日期: 2015-05-26, 收修改稿日期: 2015-08-27

当前渤海的有机污染情况,解决富营养化等问题等提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集及分析

2013年春季(5月13-15日)、夏季(7月31日-8月2日)、秋季(11月1-6日)、冬季(11月30日-12月5日)对渤海中部海域生态环境进行了4个航次的跟踪调查。设置调查站位41个(图1)。采集水样深度包括表层、10 m层和底层;5、7月采集水样41个,11、12月采集水样40个;采集的水样装入2.5 L塑料桶中,带回实验室进行分析。

COD测定方法参照《海洋监测规范》(GB12378.4-2007)中的碱性高锰酸钾法;无机氮(IN)为亚硝酸氮、硝酸氮和氨氮含量的总和,3种形态氮的测定方法分别参照《海洋监测规范》(GB12378.4-2007)中的萘乙二胺分光光度法、锌-镉还原法和次溴酸盐氧化法;活性磷酸盐(IP)测定方法参照《海洋监测规范》(GB12378.4-2007)中的磷钼蓝分光光度法;水温、盐度采用YSI水质分析仪测定。

1.2 评价方法

1.2.1 COD 污染评价 COD 污染评价通常采用周爱国等(1998)提出的单因子污染指数(P_i)法,其计算公式如下:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (1)$$

式中, C_i 和 S_i 分别为COD实测数据和评价标准值,COD评价标准值参考《海水水质标准》(GB3097-2002)I类要求($COD \leq 2 \text{ mg/L}$)进行评价。当 $P_i > 1$ 时,视为超标准,水质已经受到污染;当 $P_i \leq 1$ 时,表明水质未受到污染,水体受污染程度随 P_i 值的增大而加重。

1.2.2 营养指数(E)值 目前,广泛应用于中国近岸海域富营养化现状评价的方法为冈市友利(1972)提出的营养指数(E)法。其计算公式为:

$$E = \frac{IN(\mu\text{g/L}) \times IP(\mu\text{g/L}) \times COD(\text{mg/L})}{4500} \quad (2)$$

式中, E 为营养指数,IN为无机氮,IP为无机磷,COD为化学耗氧量。

当 $E \leq 1$ 时,为贫营养;当 $E > 1$ 时,为富营养; E 值越高,富营养化程度越严重。

1.2.3 COD 对富营养化贡献 根据杨斌等(2014)营养指数(E)计算公式进行改进并提出COD对富营养化贡献计算公式进行计算:

$$E_{\text{COD}}(\%) = \frac{\lg 100 C_{\text{COD}}}{\lg 4500 E} \times 100\% \quad (3)$$

式中, C_{COD} 为化学耗氧量浓度含量。

1.2.4 数据处理 COD限量标准参考《海水水质标准》I类要求($\leq 2.0 \text{ mg/L}$)。

1.2.5 统计分析 采用Surfer8.0软件绘制COD水

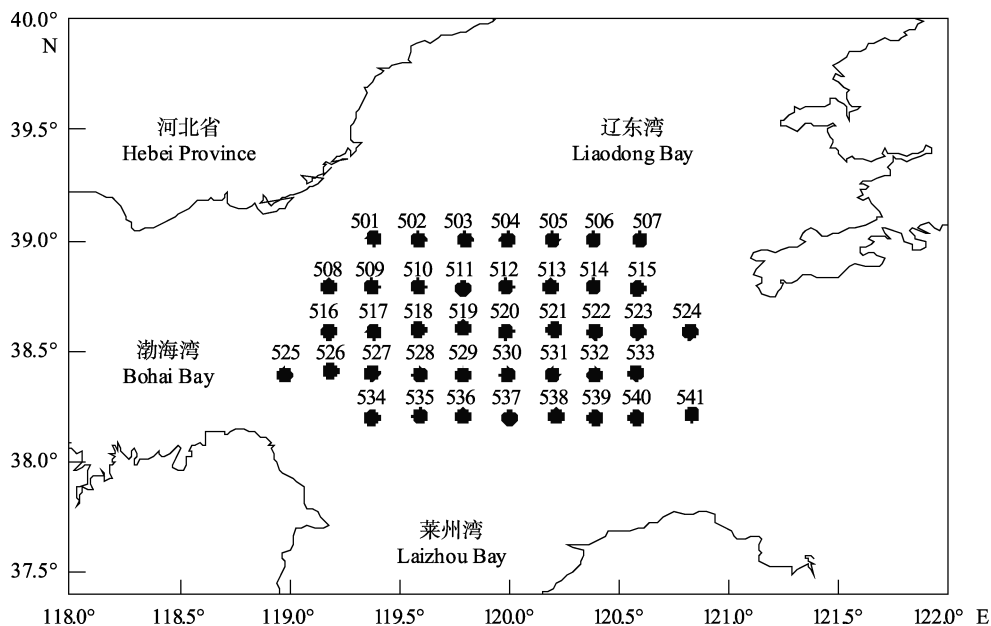


图1 调查区域和站位分布

Fig.1 Sampling stations in the Bohai Sea

平分布图。采用 SPSS13.0 进行显著性及相关性分析。

2 结果与分析

2.1 COD 的水平分布特征

调查结果表明(图 2), 春季各站位 COD 平均含量较低, 调查海域分布较均匀, 无明显高值出现; 夏季 COD 高值主要分布于西部海域靠近渤海湾口附近, 从西向东呈递减的变化趋势; 秋季和冬季 COD 高值主要分布于北部海域, 靠近辽东湾口附近, 南部海域含量较低, COD 从北向南呈递减趋势。从以上结果可以看出, 不同季节 COD 浓度梯度有一定的差异, 其中, 春季调查海区各站位无明显浓度差异, 夏季 COD 含量从西向东呈降低趋势, 而秋季和冬季则是从北向南呈降低趋势。其共同点是在湾口即渤海湾口和辽东湾口附近, COD 含量偏高, 原因可能与地表径流有关, 渤海湾口和辽东湾口附近工业废水和生活污水入海较多, 大量的有机质导致湾口附近海域 COD 含量较高。

2.2 COD 的空间分布特征

2013 年渤海中部水体中 COD 变化范围为 0.37-

1.59 mg/L, 所有站位 COD 含量符合《海水水质标准》I 类要求(≤ 2.0 mg/L)。从图 3 可以看出, 在 4 个季节中, 夏季 COD 含量最高, 其次为秋季, 春季含量最低。COD 垂直分布结果显示, 春季表层 COD 含量最高, 中层最低; 夏季为表层最高, 底层含量最低; 秋季和冬季为中层最高, 底层最低。*T* 检验结果显示, 除夏季中层和底层及表层和底层水体 COD 含量有显著性差异外($P < 0.05$), 其余季节水层之间 COD 含量无显著性差异。

2.3 渤海中部 COD 污染评价结果

从图 4 可以看出, 该调查海域 COD 单因子污染指数(P_i)夏季最高, 其次为秋季, 春季最低。各站位污染指数变化范围为 0.11-1.40, 平均值为 0.53 ± 0.21 。其中, 春季各站位 COD 污染指数范围为 0.18-0.80, 平均值为 0.36 ± 0.11 ; 夏季 COD 污染指数范围为 0.24-1.05, 平均值为 0.63 ± 0.15 ; 秋季 COD 污染指数范围为 0.11-1.40, 平均值为 0.59 ± 0.26 ; 冬季 COD 污染指数范围为 0.24-1.10, 平均值为 0.54 ± 0.16 。在调查中, 个别站位如夏季 502 站表层, 秋季 513 站表层、中层, 514 站底层, 冬季底层的 COD 污染指数大于 1, 说明这些调查站位所

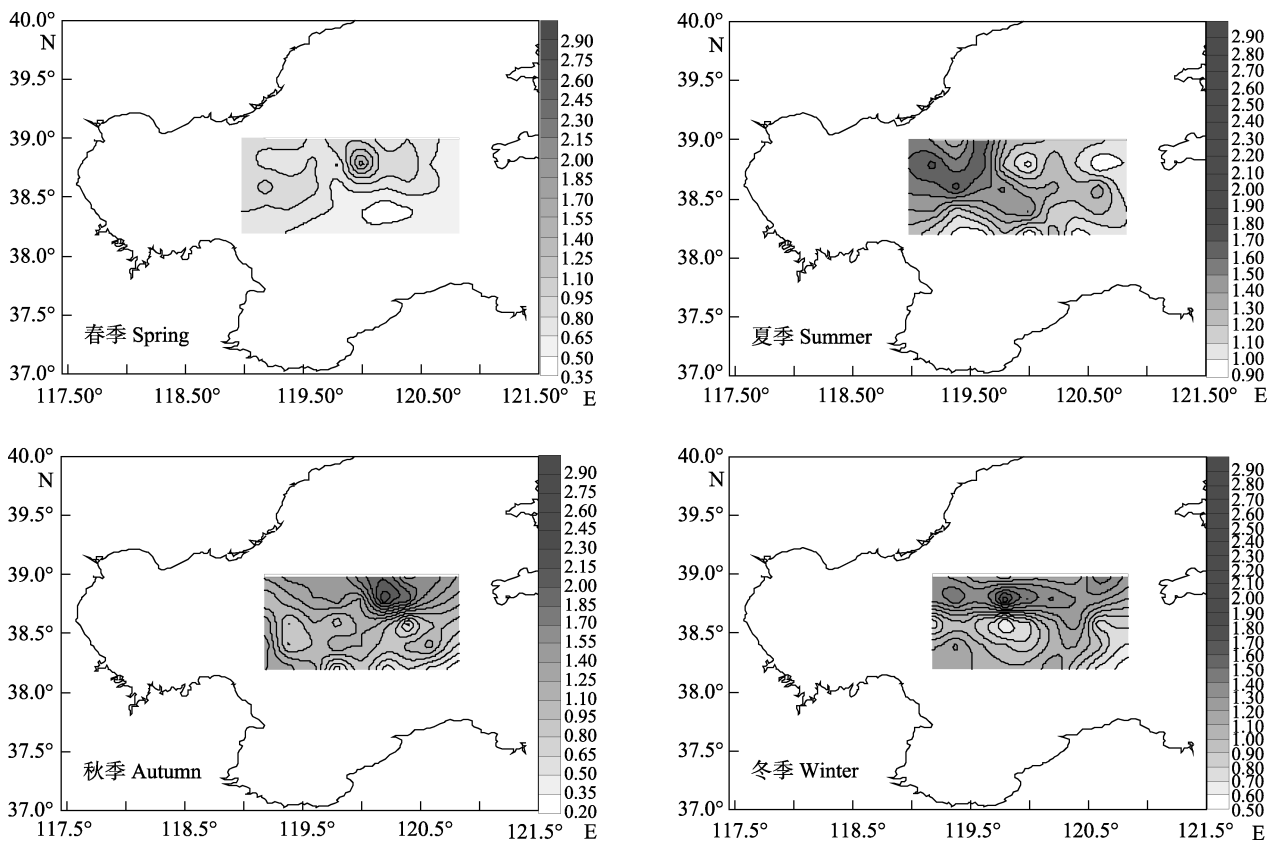


图 2 渤海中部海域 COD 平面分布

Fig.2 The horizontal distribution of COD in different seasons in the central Bohai Sea

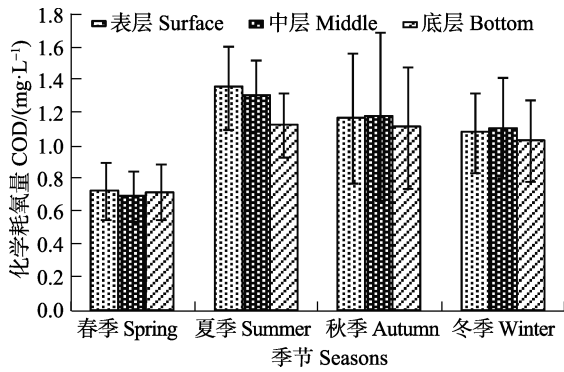


图 3 渤海中部海域水体中 COD 含量变化
Fig.3 The content of COD in the central Bohai Sea

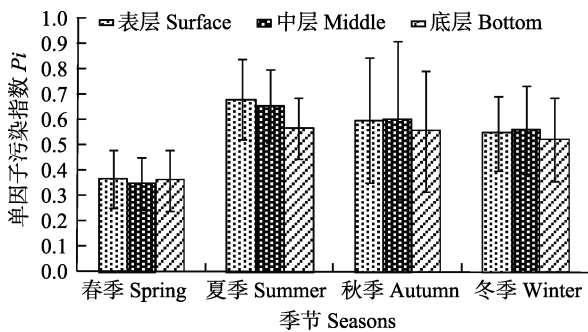


图 4 渤海中部海域 COD 单因子污染指数(P_i)
Fig.4 The pollution indexes of COD in the central Bohai Sea
在海域已经受到有机物的污染。

2.4 营养指数 E 值结果

从图 5 可以看出, 秋季水体中 E 值平均值最高, 其次为冬季, 夏季最低。渤海中部海域各调查站位水体营养指数 E 值变化范围为 0.088–2.995, 平均值为 0.337 ± 0.403 。其中, 春季 E 值变化范围为 0.005–0.620, 平均值为 0.096 ± 0.110 ; 夏季 E 值变化范围为 0.012–0.292, 平均值为 0.082 ± 0.050 ; 秋季 E 值变化范围为 0.045–2.995, 平均值为 0.710 ± 0.548 ; 冬季 E 值变化范围为 0.117–1.559, 平均值为 0.475 ± 0.250 。

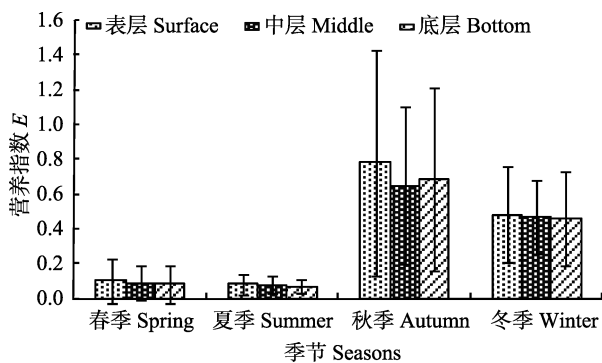


图 5 渤海中部海域水体中营养指数比较
Fig.5 The variation of E value of COD in the central Bohai Sea

从调查结果可以看出, 春季和夏季各调查站位 E 值均 < 1 , 表明该调查海域无富营养化现象出现; 秋季和冬季水质状况略差, 有部分站位的 E 值 > 1 , 有富营养化现象出现。其中, 秋季 E 值 > 1 的站位表层有 15 个、中层 8 个、底层 9 个; 冬季 E 值 > 1 的站位表层有 3 个、中层和底层均为 1 个。

2.5 COD 对富营养化的贡献

从图 6 可以看出, 水体中 COD 对富营养化的贡献率夏季最高, 春季次之, 秋季最低。渤海中部海域各调查站位 COD 对富营养化的贡献 E_{COD} 变化范围为 46.15%–141.41%, 平均值为 $(71.36 \pm 14.98)\%$ 。其中, 春季贡献率范围为 49.79%–141.41%, 平均值为 $(78.80 \pm 17.25)\%$; 夏季贡献率范围为 65.62%–123.82%, 平均值为 $(84.86 \pm 9.27)\%$; 秋季贡献率范围为 46.15%–79.95%, 平均值为 $(59.61 \pm 4.75)\%$; 冬季贡献率范围为 51.57%–75.89%, 平均值为 $(61.58 \pm 4.11)\%$ 。

春季 COD 贡献率为底层 $>$ 中层 $>$ 表层; 夏季为中层 $>$ 表层 $>$ 底层, 秋季为表层 $>$ 中层 $>$ 底层, 冬季为中层 $>$ 底层 $>$ 表层, 各层海水富营养化贡献率无显著性差异 ($P > 0.05$)。

COD 对富营养化贡献率与营养指数进行相关性分析, 相关系数为 -0.954 , 二者之间存在显著的负相关性, 从而表明 COD 对富营养化贡献率随着营养指数升高而降低。

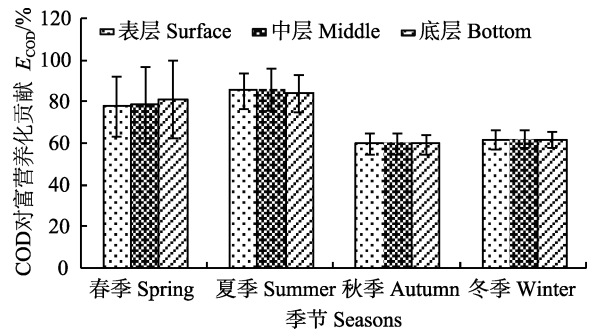


图 6 渤海中部海域水体中 COD 对富营养化的贡献
Fig.6 The contribution of COD to the eutrophication in the central Bohai Sea

2.6 影响 COD 分布的主要环境因子

对 COD 与温度、盐度、DO、pH、无机氮、活性磷酸盐和石油类等指标进行相关性分析。结果表明, 在上述因子中, 温度、盐度和 DO 与水体中 COD 呈明显的相关关系, 其中, 温度与 COD 具有显著正相关, 盐度和 DO 与 COD 具有显著负相关; 另外, 无机氮与 COD 有一定的正相关性, 表明 COD 与无机氮具有一定的同源性, 其余因子无明显相关性。具体相关系数见表 1。

表 1 COD 与环境因子的相关关系

Tab.1 The correlation of COD content and the environmental factors ($n=41$)

水层 Layers	温度 Temperature(°C)	盐度 Salinity	DO(mg/L)	pH	DIP(mg/L)	DIN(mg/L)	石油类 Oil(mg/L)
表层 Surface	0.807	-1.00	-0.713	0.047	-0.051	0.306	0.087
中层 Middle	0.865	-0.97	-0.797	-0.547	0.025	0.566	0.116
底层 Bottom	0.861	-0.99	-0.741	-0.797	0.261	0.789	-0.526

3 讨论

3.1 COD 含量影响因素

渤海中部海域 COD 与盐度之间的相关分析显示,水体中 COD 含量与盐度之间存在显著负相关性,表明陆源排放及陆地河流输入对该调查海域 COD 分布具有重要影响,该结果与杨斌等(2014)和杨美兰等(2005)研究一致。另外,在 COD 水平分布方面,调查海域西部和北部靠近滦河和辽河入海口,夏季和秋季 COD 含量较高,这也说明 COD 分布受陆源排放的影响。

COD 作为陆源排海的主要污染物之一,主要来自排海量大、处理率低的沿岸工农业废水和生活污水(蓝文陆等, 2012)。渤海沿岸工业发达,人口密集,京津唐工业区更是位于渤海的西北部区域,工业废水入海量较大;另外,在渤海西北部区域,海河和滦河自此入海,夏季、秋季多雨季节,会携带了大量的有机污染物入海,导致海水中的 COD 含量增加(李立青等, 2009; 袁宇等, 2008; 胡敦欣等, 2001; Shen, 1993)。王修林等(2009)研究发现,渤海 COD 主要来源于陆源,即河流、排污口和面源,三者共占入海总通量的 72.3%,河流所占的比例最大,平均可占陆源排放的 80.2%,说明渤海 COD 排海总量主要来源于以入海河流为主的陆源排放。

除了陆源排放外, COD 含量与温度也有一定的关系。本研究结果显示, COD 与水温之间存在一定的正相关性,说明 COD 含量变化受温度的影响较大,在高温季节,如夏季和秋季, COD 含量较高,在温度较低的春季和冬季, COD 含量较低。分析原因可能是由于水温较高,浮游植物腐烂降解时引起水体中的化学耗氧有机物含量增加(张艳等, 2012; 张运林等, 2008)。

3.2 COD 污染及其对富营养化的贡献

随着渤海周边区域经济的高速发展,每年排入海中的有机污染物逐年增加(杨树珍, 1997)。过多的有机物和营养盐超过了水体的自净能力,导致海水富营

养化现象出现。在本研究中,调查海域 COD 对富营养化的贡献平均值为(71.36±14.98)%,说明造成渤海海域富营养化的主要原因是 COD。这与郭全等(2005)和苏一兵等(2003)认为造成渤海海区富营养化的主要原因是氮和磷而不是 COD 的结论不同。本研究发现,2013 年渤海中部海域有机污染要高于往年,这也说明化学好氧有机物已经成为主要污染因素之一。

COD 对富营养化的贡献值与营养指数 E 值相比较可以看出,夏季 E 值最低,这可能是由于浮游植物大量生长,消耗了无机氮和无机磷,因此, COD 对富营养化的贡献最高;而秋季虽然 E 值最高,但 COD 对富营养化的贡献率却最低。这表明在水体富营养化程度较低时, COD 对其贡献较大,而当富营养化程度加重时,来自营养盐的贡献更为突出。这也说明 COD 是影响海域富营养化的重要因素,但并非决定性因子,单纯的有机物污染加重,并不能使海水的富营养程度加重,只有营养盐含量也增加时,才会导致严重富营养化。

4 结论

4.1 渤海 COD 含量夏季最高,其次为秋季,春季含量最低;水平分布及垂直分布之间均有一定的差异,同时还有一定的季节差异。

4.2 COD 单因子污染指数(P_i)夏季最高,其次为秋季,春季最低;夏季、秋季和冬季各有 1 个调查站位 $P_i > 1$,其所在海域已经受到有机物的污染。

4.3 渤海水体营养指数 E 值秋季最高,其次为冬季,夏季最低;秋季和冬季有部分站位的 E 值 > 1 ,有富营养化现象出现。

4.4 水体中 COD 对富营养化的贡献率夏季最高,秋季最低,贡献率随着营养指数 E 值的升高而降低。

参 考 文 献

- 冈市友利. 浅海的污染与赤潮发生-内湾赤潮的发生机制. 日本水产资源保护协会, 1972, 58-72
- 王颖, 石晓勇, 张传松, 等. 2004 年春季东海赤潮高发区 COD 及其与赤潮关系的初步研究. 海洋科学, 2008, 32(12): 82-86

- 王修林, 崔正国, 李克强, 等. 渤海 COD 入海通量估算及其分配容量优化研究. 海洋环境科学, 2009, 28(5): 497-500
- 苏一兵, 雷坤, 孟伟. 陆域活动对渤海海岸带的影响. 中国水利, 2003(3B): 75-80
- 李立青, 尹澄清. 雨、污合流制城区降雨径流污染的迁移转化过程与来源研究. 环境科学, 2009, 30(2): 368-375
- 张艳, 李秋芬, 孙雪梅, 等. 浒苔腐烂过程中水体细菌群落结构变化的 PCR-DGGE 分析. 中国水产科学, 2012, 19(5): 872-880
- 张运林, 杨龙元, 秦伯强, 等. 太湖北部湖区 COD 浓度空间分布及与其它要素的相关性研究. 环境科学, 2008, 29(6): 1457-1462
- 杨斌, 钟秋平, 鲁栋梁, 等. 钦州湾海域 COD 时空分布及对富营养化贡献分析. 海洋科学, 2014, 38(3): 20-25
- 杨美兰, 林钦, 黄洪辉, 等. 珠江口水域化学耗氧量(COD)的分布特征. 海洋通报, 2005, 24(4): 22-26
- 杨树珍. 渤、黄海海域环境不容乐观. 海洋信息, 1997(1): 27-28
- 周爱国, 蔡鹤生. 地质环境质量评价理论与应用. 武汉: 地质大学出版社, 1998
- 胡敦欣, 韩舞鹰, 章申. 长江、珠江口及邻近海域陆海相互作用. 北京: 海洋出版社, 2001, 10-14
- 袁宇, 朱京海, 侯永顺, 等. 辽东湾入海污染物调查及海域水质安全分析. 中国安全科学学报, 2008, 18(2): 12-16
- 郭全, 王修林, 韩秀荣, 等. 渤海海区 COD 分布及对海水富营养化贡献分析. 海洋科学, 2005, 29(9): 71-75
- 国家海洋局. 2008 年渤海海洋环境质量公报. 2009
- 蓝文陆, 杨绍美, 苏伟. 环钦州湾河流入海污染物通量及其对海水生态环境的影响. 广西科学, 2012, 19(3): 257-262
- Kawabe M, Kawabe M. Factors determining chemical oxygen demand in Tokyo Bay. J Oceanogr, 1997, 53(5): 443-453
- Shen ZL. A study on the relationships of the nutrients near the Changjiang River Estuary with the flow of the Changjiang River water. Chin J Oceanol Limnol, 1993, 11(3): 260-267

(编辑 陈严)

Temporal and Spatial Distribution of COD and Its Source and Contribution to Eutrophication in the Central Bohai Sea

ZHANG Yan, LI Qiufen, ZHAO Jun, CUI Zhengguo, ZHOU Mingying, ZHU Jianxin, DING Dongsheng, GUO Feng, LIU Chuanxia, QU Keming^①

(Key Laboratory of Sustainable Development of Marine Fisheries, Ministry of Agriculture, Shandong Provincial Key Laboratory of Fishery Resources and Eco-Environment; Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071)

Abstract The temporal and spatial distribution of chemical oxygen demand (COD) in different water layers, and its source and contribution to eutrophication were analyzed in this study based on data collected in the Bohai Sea in all 4 seasons of 2013. The results showed that the highest average concentration of COD appeared in summer, followed by autumn; while the lowest concentration appeared in spring. The analysis about vertical distribution of COD showed that the highest and lowest concentrations of COD appeared in the surface and middle layers in spring, and they appeared in the surface and bottom layers respectively in summer; in autumn and winter they were observed in the middle and bottom layers. As for the horizontal distribution the average COD concentration was distributed quite evenly in spring; in summer COD concentration was the highest in the western sea area and displayed a gradual decrease from the west to the east; in winter the highest concentration was detected in the northern area and it dropped from the north to the south. During the survey period, the COD level in most stations met the first-class seawater quality standard. The *E* value ranged from 0.088 to 2.995, and the average was 0.337 ± 0.403 . There were 25 stations in which the *E* values were above 1, including 20 stations in autumn and 5 stations in winter. These results indicated that the surveyed regions might not undergo eutrophication. The contribution of COD to eutrophication ranged from 46.15% to 141.41%, and the average was $(71.36 \pm 14.98)\%$, which suggested that COD played an important role in the eutrophication of the Bohai Sea.

Key words The Bohai Sea; COD; Distribution characteristics; Contribution to eutrophication

① Corresponding author: QU Keming, E-mail: qukm@ysfri.ac.cn