

2004年春季东海赤潮高发区 COD 分布及其与赤潮关系的初步研究

王 颢, 石晓勇, 张传松, 王修林

(中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 2004年4~5月初在东海赤潮高发区暴发的特大规模原甲藻赤潮前期和暴发初期对该海域进行的现场调查, 并对该海域 COD 的分布特征进行了探讨。结果表明, 赤潮暴发前 COD 为 0.295~1.836 mg/L, 主要受陆源输入影响。根据其在局部海区底层出现的异常升高结合其他参数分析可对特定海区潜在赤潮暴发的可能性进行评估。赤潮暴发时 COD 为 0.36~3.14 mg/L, 表层和中层与叶绿素存在显著正相关关系, 表明其主要受生物影响。富营养化指数表明赤潮暴发前近一半海域已经处于富营养化状态, 但 COD 对富营养化的贡献不如营养盐重要。

关键词: 赤潮; COD; 赤潮高发区; 东海

中图分类号: P734.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2008)12-0082-05

长江口及其邻近海域属开放性海域, 同时受多条陆地径流及台湾暖流等海流的影响, 并伴有终年存在的上升流, 水文条件极其复杂。长江、钱塘江等径流及沿岸发达的养殖业向该海域输送大量营养盐和有机物, 导致该海区富营养化程度日益严重^[1~3], 春季赤潮时有发生, 其发生赤潮的次数占东海海区的 74.7%, 称为东海赤潮高发区^[4]。进入 21 世纪以来, 该海区暴发的赤潮规模呈不断增大的趋势。2004 年 5 月初在该海域暴发的特大规模东海原甲藻赤潮, 面积约 8 000 km², 虽未造成直接经济损失, 但对东海的生态环境造成了较大破坏^[5]。

引发赤潮的原因非常复杂。近年来的一些研究表明, 富营养化是近海海域有害赤潮发生的物质基础^[6~8,9]。其中, COD 对富营养化指数评价的贡献可高达 82%^[10]。化学需氧有机物可以为浮游植物生长提供碳源, 直接促进浮游植物生长, 因而 COD 与赤潮之间存在密切的联系。COD 在海洋中的行为比较复杂, 近年来一些研究表明: 陆源排放, 包括径流输入, 沿岸排污和海洋倾倒是化学需氧有机质的主要来源。此外, 沉积物中有机质的释放对 COD 也有一定贡献^[9~12]。一些物理过程, 如潮汐, 风暴潮等对 COD 在海洋中的运输过程存在较大影响^[13~15]。

虽然对于东海赤潮高发区的 COD 有相关文献报道, 但一般仅将其作为附属因子讨论, 调查范围上

也多限于港湾及海岛周边的小范围海域^[16,17]。作者根据 2004 年 4~5 月间对东海赤潮高发区特大规模赤潮暴发前和暴发期间的现场调查资料, 对该海域春季 COD 的分布进行讨论, 并结合其他生化因子对 COD 与赤潮的关系进行了初步分析。

1 实验方法

于 2004 年 4 月 1 日至 5 月 13 日在长江口南部至浙江中部海域 (27.2°~30.5°N, 121.2°~123.3°E) 进行了 3 个航次现场调查, 调查区域及站位如图 1 所示。根据航次目的, 每次调查的范围及站位设置略有不同。现场采用 10 L 和 30 L Niskin 采水器采集表、中、底三层水样。其中表层深度为海平面以下约 1 m; 中层为叶绿素跃层 (深度为 10 m 或 15 m); 底层距海底 2~3 m。采样后立即用碱性高锰酸钾法测定 COD^[18], 其检出限为 0.15 mol/L, 分析精度为 96.0%。

收稿日期: 2006-12-10; 修回日期: 2007-03-10

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (2001CB409703)

作者简介: 王颢 (1982-), 男, 河南郑州人, 硕士研究生, 主要从事海洋环境科学研究, E-mail: seagull40003e@sohu.com; 石晓勇, 通讯作者, E-mail: shixy@ouc.edu.cn

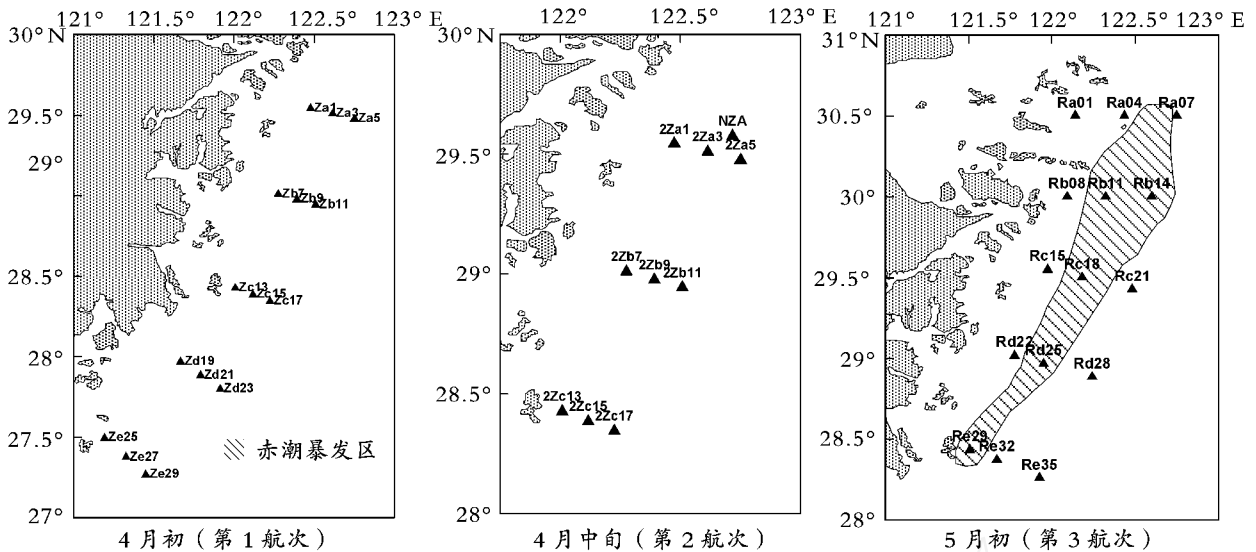


图1 东海赤潮高发区3个航次调查站位分布

Fig. 1 Survey stations of three cruises in the East China Sea

2 结果与讨论

2.1 COD的平面分布

3个航次的COD分布如图2所示。第1航次(2004年4月1~7日)调查时大规模原甲藻赤潮尚未暴发。调查海区的COD为0.295~0.884 mg/L,平均值为0.589 mg/L,其中表层COD为0.43~0.871 mg/L,平均值为0.597 mg/L;中层为0.37~0.884 mg/L,平均值为0.604 mg/L;底层为0.317~0.817 mg/L,平均值为0.566 mg/L,总体上垂直差异较小,表层和中层COD大致呈现出近岸高,远海低的特点,表层在大陈岛附近海域出现最大值0.871 mg/L。中层COD在靠外海区(50 m等深线处)也存在高值区,主要受陆源输入的影响;底层COD的高值区出现在玉环岛附近海域,除生物因素外还可能源于浅水区沉积物颗粒物再悬浮缘故。

4月9~11日又对该海域北部的3个断面进行了第2航次调查,发现调查海区COD已经发生了很大变化,其值为0.511~1.836 mg/L,平均值为0.685 mg/L,较第一航次调查有明显的升高。其中表层COD为0.541~0.787 mg/L,平均值为0.671 mg/L;中层为0.588~0.824 mg/L,平均值为0.673 mg/L;底层为0.511~1.836 mg/L,平均值为0.710 mg/L;分布上呈现表层和中层COD低值区向外海退缩并被夹为舌状。底层COD呈现沿等深线密集的条带状分布,并在调查海域西北部出现了最高值1.836 mg/L,与表、中层有很大的差异。

第3航次(4月28日~5月11日)调查时恰逢大规模原甲藻赤潮暴发初期。调查海域COD为0.36~3.14 mg/L,平均值为0.74 mg/L。其中表层

COD整体数值较高,介于0.513~3.136 mg/L之间,平均值为0.905 mg/L;中层为0.442~1.305 mg/L,平均值为0.730 mg/L;底层为0.355~0.7 mg/L,平均值为0.515 mg/L。不同层次间分布特征存在较大差异,表层存在两个不连续的高值区域,分别位于中街山列岛和台州列岛附近海域,均为赤潮区,表明COD受生物因素影响十分明显;中层COD也出现明显上升,但分布上较表层相对均匀,超过1mg/L的区域分别位于渔山列岛和台州列岛附近海域;底层COD的整体水平很低,分布规律与表层相似,表明底层在某种程度上仍然能够受到生物的微弱影响。

2.2 COD与赤潮关系

2.2.1 赤潮暴发前COD异常升高现象的分析

东海原甲藻赤潮发生前,在4月中旬航次调查时发现近岸站点Za1站COD出现了较为异常的变化,底层水深20 m处高达1.836 mg/L,较前一次调查有很大升高。但该层亚硝酸盐、氨氮和溶解氧的数值表明该层并非处于还原环境。同时,该站底层脱镁叶绿素浓度是该次调查最高的,其分布也与COD极为相似,这表明该站COD可能在很大程度上受过底层浮游植物生长影响。而如果考虑为陆源排放所致,则由于陆源水在与海水交汇时应处于上层,COD高值区应出现在上层水区,显然与调查结果矛盾,因此COD的升高应归结于生物影响的结果。COD在一周时间内变化如此之大,反映出浮游植物增长较快,这与5月初该海域出现的大面积赤潮不无联系,故根据近岸底层中COD短时间内出现的异常升高,结合其他参数分析可对特定海区潜在赤潮暴发的可能性进行评估。

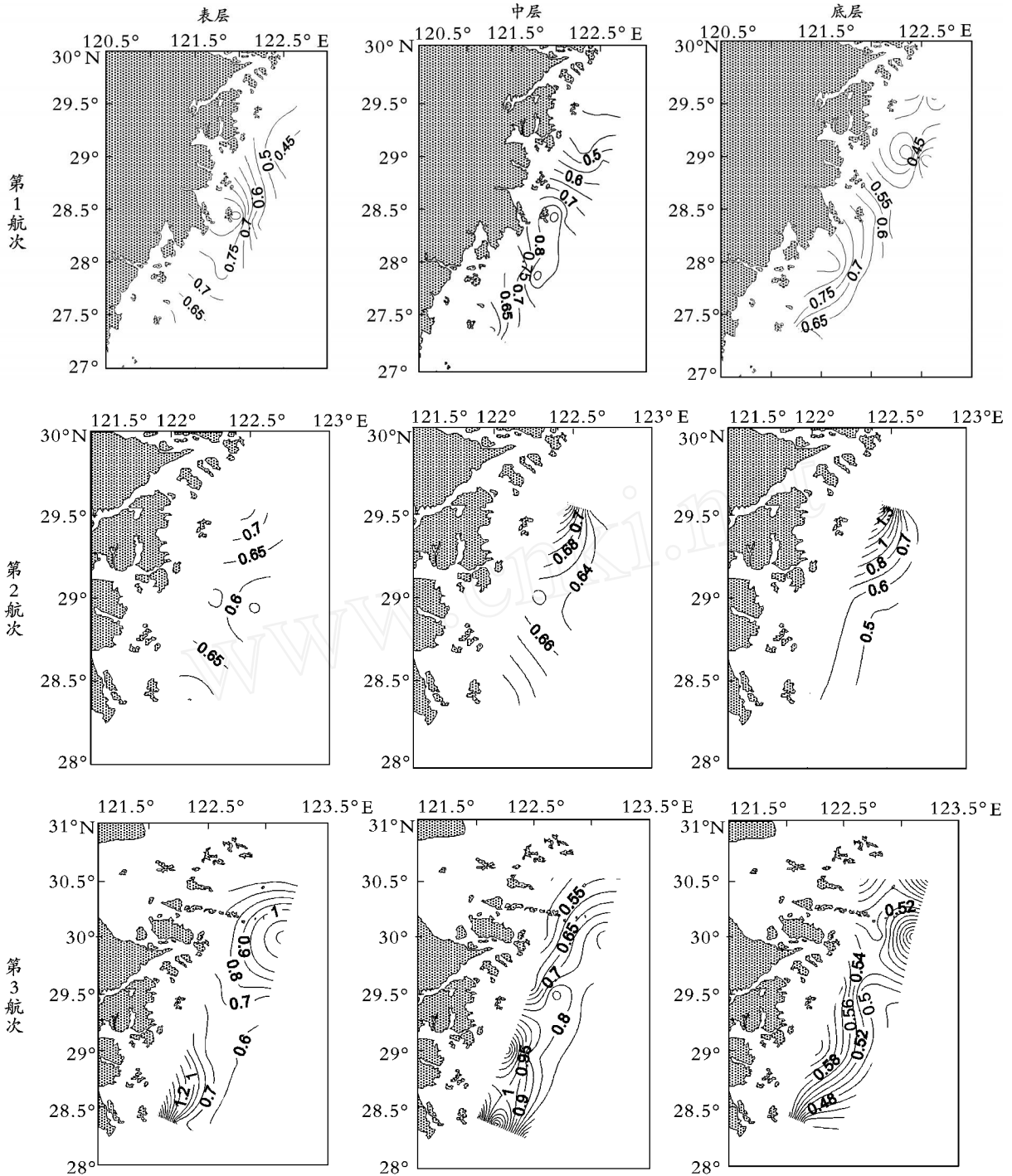


图2 COD在表层、中层和底层的平面分布

Fig. 2 Horizontal distributions of COD at the surface layer, middle layer, and bottom layer in the East China Sea

2.2.2 赤潮区 COD 与其他因子的相关性分析

赤潮暴发前 COD 与盐度呈现出一定的负相关关系,其 Pearson 相关系数为 -0.539 ($n=71, a=0.01$),表明在调查海域陆地径流输入对该海域 COD 有重要影响。赤潮暴发时,赤潮区表层和中层的 COD 与叶绿素 a 存在显著正相关关系,其 Pearson

相关系数为 0.961 ($n=26, a=0.01$),而与盐度相关关系则较差,表明生物因素已经成为 COD 的控制因素。

将赤潮区 COD 与叶绿素 a 数值进行线性回归后得到方程(图 3)为: $C_{Chla} = 19.15 \times C_{COD} - 10.906$, $r^2 = 0.9125$ 。回归方程中当叶绿素 a 外推为 0 时 COD 约为 0.56 mg/L。这说明在该海域,即便是赤

潮发生时,由非生源因素提供的 COD 仍然能够超过 0.5 mg/L,这与第 1 航次调查时各层间的 COD 平均值 0.58 mg/L 接近,因此它代表了该海域 COD 的本底值,根据海水水质中对 COD 标准,该值符合国家一类海水水质标准。

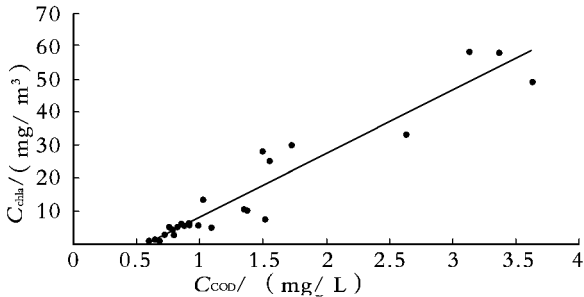


图 3 赤潮区 COD 与叶绿素 a 的线性关系

Fig. 3 Linear regression of COD and chlorophyll a in red tides area

2.2.3 富营养化指数及 COD 对富营养化指数的贡献分析

结合营养盐数值对富营养化指数 $E^{[19]}$ 进行了计算, E 的计算公式如下:

$$E = \frac{C_{COD} \times C_{DIN} \times C_{DIP}}{4500} \times 10^6 \quad (1)$$

式中所有参数的单位均为 mg/L,结果如表 1 所示。4 月初,东海赤潮高发区内一半左右站点的表、中层 $E > 1$,处于富营养化状态。个别近陆站点甚至接近 3,为极富营养化水平,有害赤潮发生的物质基础显然在此时已经具备。4 月中旬临近赤潮暴发时,由于浮游植物对营养盐存在部分吸收,富营养化水平稍有下降,但仍维持在较高的水平。5 月初赤潮暴发时, E 出现大幅度的下降,海区的富营养化状况得到有效缓解。从某种意义上说,赤潮是通过自然手段短时间内缓解海区富营养化状况的有效途径。

表 1 东海赤潮高发区富营养化指数

Tab. 1 EI in high frequency HAB occurrence areas of in the East China Sea

调查时间	层次	范围	平均值	标准偏差
4 月初(第 1 航次)	表层	0.49 ~ 2.83	1.26	0.75
	中层	0.42 ~ 2.14	1.08	0.61
	底层	0.302 ~ 1.633	0.74	0.49
4 月中旬(第 2 航次)	表层	0.21 ~ 2.12	0.80	0.55
	中层	0.17 ~ 2.07	0.65	0.56
	底层	0.13 ~ 2.63	0.55	0.77
5 月初(第 3 航次)	表层	0 ~ 1.22	0.24	0.39
	中层	0 ~ 0.79	0.14	0.23
	底层	0.01 ~ 0.79	0.26	0.24

由于富营养化指数计算公式中 COD 与营养盐参数间为相乘的关系,直接计算贡献率较为困难,故对公式进行变形,得:

$$4500 E = 100 C_{DIN} \times 100 C_{COD} \times 100 C_{DIP} \quad (2)$$

式中所有参数的单位均为 mg/L,之后取以 10 为底的对数,得:

$$\lg 4500 E = \lg 100 C_{DIN} + \lg 100 C_{COD} + \lg 100 C_{DIP} \quad (3)$$

以下式间接考察 COD 对 E 的贡献:

$$E_{COD} (\%) = \frac{\lg 100 C_{COD}}{\lg 4500 E} \times 100 \% \quad (4)$$

计算结果显示 $E_{COD} (\%)$ 通常在 40% ~ 70% 之间变动,较文献^[19]报道值低了许多。并随 E 的升高而逐渐下降(图 4)。在贫营养条件 ($E < 1$ 时)下 $E_{COD} (\%)$ 尚能维持在 50% 以上。但富营养化指数超过 1 时, $E_{COD} (\%)$ 跌至 50% 以下。这表明富营养化程度加重时来自营养盐的贡献更为突出些。赤潮暴发后 E 降低,同时 $E_{COD} (\%)$ 可达到 70% 以上,但由于此时较多的站点已出现了营养盐限制(即式(3)营养盐项中出现了 0 值或负值),超出了 E 的适用范围^[19],进行讨论已无意义。因此该海域的富营养化应主要来自营养盐的作用,而 COD 的作用是次要的。

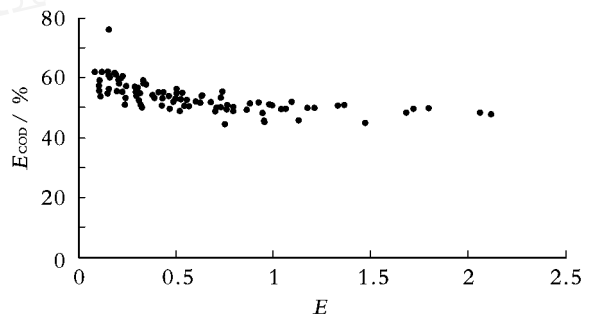


图 4 东海赤潮高发区 COD 对富营养化指数(E)的贡献

Fig. 4 Contribution extent of COD to EI in high frequency HAB occurrence areas of in the East China Sea

3 小结

2004 年 5 月初在东海赤潮高发区暴发了特大规模东海原甲藻赤潮。作者通过赤潮暴发前和暴发初期进行的 3 个航次的调查,对该海域 COD 的分布特征进行了探讨。结果表明,4 月初 COD 为 0.295 ~ 0.884 mg/L,平均值为 0.589 mg/L。主要受陆源输入影响,层间差异小。4 月中旬第 2 次调查时 COD 为 0.511 ~ 1.836 mg/L,平均值为 0.685 mg/L,局部海区出现底层 COD 异常升高的现象,结合其他参数分析可对特定海区潜在赤潮暴发的可能性进行评估。赤潮暴发时 COD 为 0.36 ~ 3.14 mg/L,平均值为 0.74 mg/L。主要受生物因素影响,与叶绿素之间具有显著的正相关关系,根据其线性回归结果得出该海区由非生源提供的 COD 仍能超过 0.5 mg/L。结合营养盐数据计算出的富营养化指数表明一半左右的海域处于富营养化状态,

COD 对于富营养化的贡献不如营养盐的贡献大。

致谢:所用温度及盐度数据由国家海洋局第二海洋研究所许卫忆和朱德弟研究员提供,叶绿素数据由中国科学院南海海洋研究所霍文毅研究员提供,在此向他们表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] 蒋国昌,王玉衡,董恒霖,等. 浙江沿海富营养化程度的初步探讨 [J]. 海洋通报,1987,6(4): 38-46.
- [2] 章守宇,杨红,焦俊鹏,等. 浙江北部沿海富营养化的评价与分析 [J]. 水产学报,2001,25(1): 74-78.
- [3] 蒋国昌. 浙江南部海域富营养化和赤潮的探讨 [J]. 东海海洋,1993,11(2): 55-61.
- [4] 徐韧,洪君超,王桂兰,等. 长江三角洲及其临近海域的赤潮现象 [J]. 海洋通报,1994,13(5): 25-29.
- [5] 浙江省海洋与渔业局. 2004 年浙江省海洋环境公报 [M]. 北京:海洋出版社,2005.
- [6] 李红山,黎松强. 赤潮形成与富营养化有生化防治机理-污水深度处理与脱氮除磷 [J]. 海洋技术,2002,21(2): 69-73.
- [7] 孙冷,黄朝迎. 赤潮及其影响 [J]. 灾害学,1999,14(2): 51-54.
- [8] 张有份. 海洋赤潮知识 100 问 [M]. 北京:海洋出版社,2000,1-38.
- [9] 张传松,王修林,石晓勇,等. 东海赤潮高发区 COD 和石油烃分布特征及其与赤潮发生关系的初步研究 [J]. 应用生态学报,2003,14(7): 1093-1096.
- [10] 蔡清海. 福建南部海岛周围海域的化学耗氧量分布 [J]. 海洋通报,1998,17(5): 40-45.
- [11] 郭卫东,杨逸萍,弓振斌,等. 台风暴雨影响期间厦门湾海水盐度、pH、溶解氧和 COD 变化特征 [J]. 海洋科学,2001,25(7): 1-5.
- [12] 应时理,熊健. 宁波及其邻近海域沉积物释放耗氧有机物(COD)的初步研究 [J]. 东海海洋,1996,14(2): 59-63.
- [13] 阎菊,鲍献文,王海,等. 胶州湾污染物 COD 的三维扩散与输运研究 [J]. 环境科学研究,2001,14(2): 14-17.
- [14] 雷晓燕,钱成春. 风暴作用下渤海中污染物(COD)输运的研究 [J]. 海洋湖沼通报,2006,1: 8-19.
- [15] 王泽良,陶建华,季民,等. 渤海湾中化学需氧量(COD)扩散、降解过程研究 [J]. 海洋通报,2004,23(1): 27-31.
- [16] 唐静亮,毛宏跃,过芙蓉. 浙江北部海域的具齿原甲藻赤潮分析 [J]. 浙江海洋学院学报,2005,24(4): 330-334.
- [17] 王金辉,秦玉涛,李志恩,等. 南麂列岛自然保护区海域红色裸甲藻赤潮及其成因分析 [J]. 海洋科学,2005,29(2): 32-36.
- [18] GB17378-1998, 海洋监测规范 [S].
- [19] 林荣根. 海水富营养化水平评价方法浅析 [J]. 海洋环境科学,1996,15(2): 28-31.
- [20] Bricelj V M, Lonsdale D J. Aureococcus anophagefferens: Causes and ecological consequences of brown tides in U. S. mid-Atlantic coastal waters [J]. *Limnol Oceanogr*, 1997, 42(5): 1 023-1 038.

Primary studies on the COD distribution and relationship with HAB for high frequency HAB occurrence areas of the East China Sea in spring 2004

WANG Hao, SHI Xiao-yong, ZHANG Chuan-song, WANG Xiulin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Received: Dec. 10, 2006

Key words: harmful algae bloom; COD; high frequency HAB occurrence areas; East China Sea

Abstract: Based on the data collected in spring 2004, COD distribution in high frequency Harmful Algae Bloom (HAB) occurrence areas of in the East China Sea was analyzed and the relationship between COD and HABs occurrence was discussed as well. The results showed that before HAB occurrence, COD ranged from 0.295 ~ 1.836 mg/L and influenced mainly by land runoffs. Combined with other parameters, the abnormal increase of COD in bottom layers in some parts of the region indicated a high risk of HAB occurrence. When HAB occurred, COD ranged from 0.36 ~ 3.14 mg/L and had a distinct correlation with chlorophyll a in surface and middle layer, indicating that COD was influenced mainly by phytoplankton. Meanwhile, the value of EI indicated that half of the survey area was in the state of eutrophication, while COD was not a main factor of eutrophication.

(本文编辑:张培新)