

秦皇岛入海河流的污染水平、排放特征及 对褐潮暴发区生源要素的影响^{*}

曹西华^{1, 2} 俞志明^{1, 2①} 宋秀贤^{1, 2} 袁涌铨^{1, 2} 吴在兴^{1, 2} 贺立燕^{1, 2}

(1. 中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室 青岛 266071; 2. 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室 青岛 266071)

摘要 为查明秦皇岛近海大面积褐潮连年暴发的成因, 在 2013 年 3—11 月对该地区主要入海河流和沿岸褐潮暴发区的生源要素污染进行了连续调查研究。调查结果表明, 所调查入海河流普遍为劣 V 类地表水, 总氮(TN)超标严重, 按照氮污染程度由高到低排列依次为大蒲河>洋河>戴河>石河>汤河>东沙河。各河流中的碳、氮、磷、硅等污染物浓度在时间变化上没有统一规律。基于综合污染指数法的评价结果显示, 大蒲河和洋河为重度污染, 戴河和汤河从先前的轻度污染加重为中度污染。从污染物入海量上看, TN 和化学需氧量(COD)是排放量最高的两种河源污染物, 其中溶解态氮占 TN 的 74.6%。在所调查河流中, 洋河和大蒲河分别贡献了 TN 的 38.2%和 33.2%, 同时大蒲河还贡献了 75.8%的活性磷酸盐和 37.7%的活性硅酸盐, 而 75.9%的 COD 来自汤河、洋河和大蒲河。秦皇岛河源污染物排放在时间上较为集中在 6—9 月的丰水期, 但各河流单独的排放具有随机性, 没有统一的季节性规律, 表现出受人为调控影响明显的特点。秦皇岛沿岸褐潮暴发区的生源要素变化与河源污染物排放有显著性相关($P=0.05$)。

关键词 有害藻华; 褐潮; 河源污染物; 污染程度; 营养盐

中图分类号 X50

doi: 10.11693/hyh20170300077

秦皇岛是我国渤海海滨的旅游度假圣地, 以优美的海滩和怡人的夏季气候闻名于国内外。但近年来该海域频繁发生各种有害藻华现象。根据历年来的海洋环境监测报告统计, 在 1990's 的十年内, 该海域仅出现了两次藻华现象; 而在 2000 年以来的十余年内, 有记录的就有 20 余次(张志峰等, 2012; 张万磊等, 2014; 晋利等, 2014)。其中自 2009 年以来, 一种由微型藻导致的褐色藻华现象连年出现, 每年影响范围最高可达到几千平方公里(Zhang *et al.*, 2012; 张万磊等, 2014), 已给当地贝类养殖业带来严重危害, 对秦皇岛近海的水体环境和生态安全产生巨大威胁(张永丰等, 2013; 张万磊等, 2014)。

迄今为止, 对于该海域微型藻藻华的成因、生

物学特征及其生消机制的认识仍然有限。Zhang 等(2012)曾对该海域的微微型藻藻华进行了现场调查, 基于微藻色素和分子生物学方法对致灾生物种进行了鉴定分析, 初步结果认为该海域的优势微微型藻生物种是海金藻类中的抑食金球藻, 与美国长岛附近褐潮的原因生物种相同, 因此建议将发生在该海域的藻华也称为“褐潮”(Kong *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012)。但作者于 2013—2014 年在该海域的现场连续跟踪调查研究发现, 秦皇岛褐潮水体中的优势生物种演变剧烈, 抑食金球藻仅为藻华过程的一种主要浮游微藻(Cao *et al.*, 2017)。因此对于秦皇岛褐潮多发区的生物组成及其演变特征仍需进一步调查分析。

面对褐潮类有害藻华在全球近海的蔓延态势及

^{*}国家自然科学基金项目, 41576119 号; 国家自然科学基金委员会-山东省人民政府联合资助海洋科学研究中心项目, U1606404 号。曹西华, 研究员, E-mail: caoxh@qdio.ac.cn

① 通讯作者: 俞志明, 研究员, 博士生导师, E-mail: zyu@qdio.ac.cn

收稿日期: 2017-03-29, 收修改稿日期: 2017-06-09

其严重生态危害(Probyn *et al.*, 2010; Gobler *et al.*, 2011; Gobler *et al.*, 2012; 张永丰等, 2013), 迫切需要科学有效的防控措施和方法(Qiu, 2012; 张永丰等, 2013; 晋利等, 2014)。已有研究表明, 人类活动导致的近海富营养化通常是有害藻华暴发的重要成因(Anderson *et al.*, 2002; Heisler *et al.*, 2008; O'Neil *et al.*, 2012)。关于渤海污染现象的调查研究表明, 陆源污染物是该海域水质恶化的主要原因(李志伟等, 2012; 张志峰等, 2012), 而由入海口排入的陆源污染物约占陆源的 95%(赵章元等, 2000)。因此, 查明秦皇岛近海褐潮发生区主要入海河流生源要素的污染特征与入海通量变化, 是分析该海域褐潮成因、制定科学防治措施和研发有效处置方法的基础。本文基于 2013 年在秦皇岛褐潮发生区主要入海河流和邻近海褐潮发生区开展的连续调查, 分析了各河流主要污染物浓度变化与排放特征, 并对陆源河流污染物排放与褐潮发生海区的生源要素变化做了相关性分析, 希望为秦皇岛近海罕见的有害藻华防治提供基础资料支持。

1 材料与方法

本调查研究以北戴河浴场附近褐潮的成因分析为首要目标, 所调查河流围绕该海区展开。在秦皇岛自东向西, 沿岸入海流量较大或污染物排放较多的河流有石河、汤河、戴河、洋河、东沙河、大蒲河等, 各河流的地理分布如图 1 所示。秦皇岛地区冰封期较长, 各河流从 12 月份至来年 2 月份多为冰封, 并且多数河流在入海前都有拦河橡胶坝, 冰封期的入海流量非常低。因此, 本研究对河流污染物的调查时间段为 3—11 月, 每月一次。主要调查指标包括氨氮($\text{NH}_4\text{-N}$)、硝态氮($\text{NO}_3\text{-N}$)、亚硝态氮($\text{NO}_2\text{-N}$)、总溶解无机氮(DIN)、活性磷酸盐($\text{PO}_4\text{-P}$)、活性硅酸盐($\text{SiO}_3\text{-Si}$)、溶解有机氮(DON)、总氮(TN)、总磷(TP)和化学需氧量(COD)等。采样站点为河口最高感潮点以上, 若河口有拦河坝站点设在拦河坝上游 100 米位置。

现场河流调查和分析方法若无特殊说明, 均参考《江河入海污染物总量及河口区环境质量监测技术规程》(国家海洋局, 2002)。对于褐潮发生区的调查内容和方法详见 Cao 等(2017)。各河流入海流量和地区降雨量数据分别来自当地水利局和气象局。数据分析和作图采用 OriginPro 8.5 (OriginLab, MA, USA), 数据相关性分析利用该软件的 Pearson 双尾相关性分析在 $P=0.05$ 下完成。

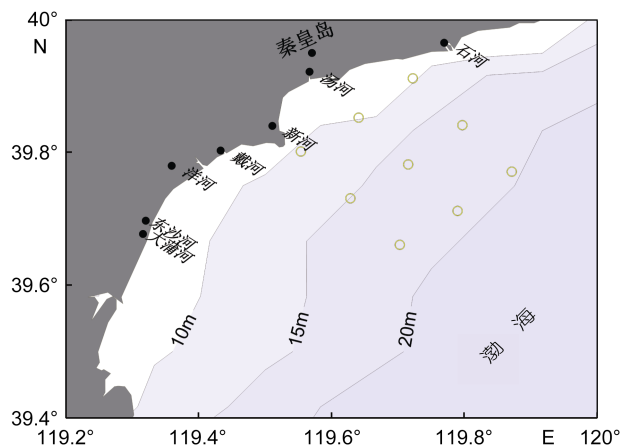


图 1 秦皇岛主要入海河流及褐潮发生区的采样站点图
Fig.1 Sampling sites in rivers and brown tide bloomed sea

2 结果与讨论

2.1 入海河流主要生源要素的污染水平

2.1.1 氮 所调查河流中不同形态氮浓度在不同月份之间的变化如图 2—4 所示。在调查期间, 各河流中的 TN 普遍高于国家地表水环境质量标准(GB3838-2002)V 类水质标准值($\leq 143\mu\text{mol/L}$), 为劣 V 类水。其中大蒲河在整个调查期间的 TN 平均值最高, 为 $583.18\mu\text{mol/L}$, 在 3 月时高达 $1101.76\mu\text{mol/L}$, 为国标 V 类水质标准的 7.7 倍; 在 6 月时出现调查期间的最低浓度 $281.34\mu\text{mol/L}$, 仍超标约 1.96 倍(图 2a)。与大蒲河在地理位置上邻近的洋河、戴河中的 TN 也比较高, 其最高值分别为 V 类水质标准的 6.9 倍和 6.5 倍, 而年平均浓度值分别为 560.27 和 $522.79\mu\text{mol/L}$, 也都大大超出 V 类水质标准值。其他几条河流略好, 但在多数月份内也都属于劣 V 类水质。各河流中 TN 在时间上的变化没有明显规律, 多表现为月际间的无规则波动。

$\text{NH}_4\text{-N}$ 是 GB3838-2002 中氮污染控制的另一个监测指标。所调查河流中除大蒲河之外, 在多数时间内 $\text{NH}_4\text{-N}$ 都低于国标 V 类水质标准值($\leq 143\mu\text{mol/L}$) (图 2b)。在调查期间, 大蒲河中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 一直较高, 平均浓度为 $305.96\mu\text{mol/L}$, 其中 3 月时高达 $772.06\mu\text{mol/L}$, 为 V 类水质标准值的 5.40 倍, 总体来看该河流的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 不仅超标而且远高于同时段其他河流(图 2b)。在时间变化上, 各河流 $\text{NH}_4\text{-N}$ 多在 3 月出现了调查期间的最高值, 在 5 月份出现最低值, 而在随后的月份内多表现为无统一规律的犬牙波动(图 2b)。

虽然 DIN ($\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 三者之和)不在地表水质量控制监测指标范围内, 但该类污染物

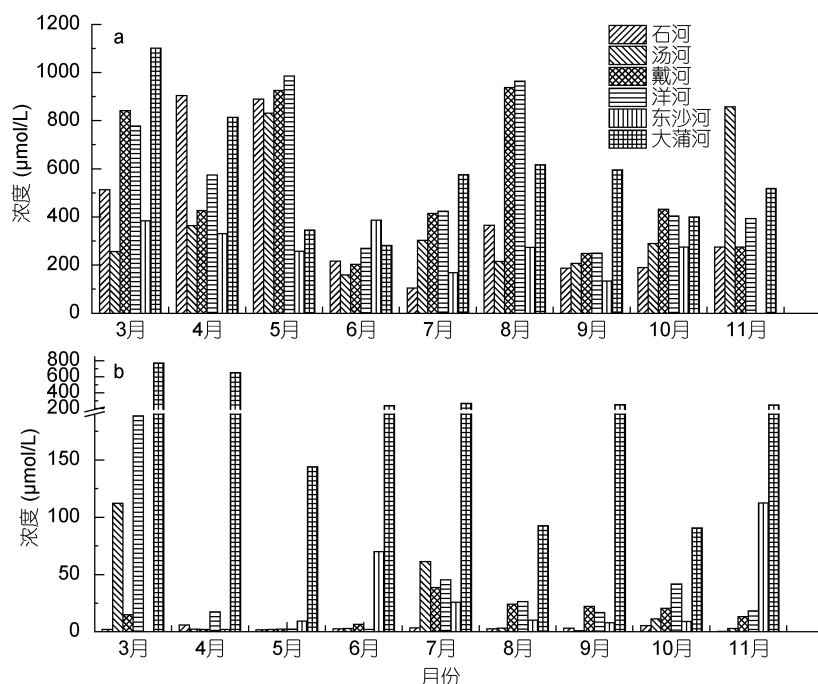


图2 各河流中 TN (a)和 $\text{NH}_4\text{-N}$ (b)浓度随时间的变化
Fig.2 Temporal variation of TN (a), $\text{NH}_4\text{-N}$ (b) in the major tributaries

通常对近海富营养化有显著影响,在本调查研究中也对各河流水体中不同形态的 DIN 进行了分别调查分析,结果如图 3 所示。不同河流中的 DIN 浓度差别较大,大蒲河、洋河、戴河等几条河流的 DIN 最高,大蒲河和汤河的 DIN 平均浓度值分别为 448.98 和 $184.97\mu\text{mol/L}$,前者为后者的 2.43 倍。各河流 DIN 在不同月份之间变化较大,普遍表现为调查初期(3、4 月)浓度最高,中间阶段呈犬牙式降低,而在调查后期(10、11 月)又有升高的特点。如洋河 DIN 在 3 月出现最高值 $736.68\mu\text{mol/L}$,6 月出现最低值 $188.55\mu\text{mol/L}$,而 10 月时为 $375.49\mu\text{mol/L}$ 。在 DIN 组成上,大蒲河表现出与其他河流不同的构成,该河流中 DIN 以 $\text{NH}_4\text{-N}$ 为主,整个调查期内的 $\text{NH}_4\text{-N}/\text{DIN}$ 比平均值为 69%;其他河流中 DIN 都以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为主,例如洋河中 $\text{NO}_3\text{-N}/\text{DIN}$ 比平均值 $>87\%$ (图 3)。

已有研究发现水体中溶解态有机氮(DON)对抑食金球藻等微藻型藻暴发藻华有重要贡献(Gobler *et al.*, 2011, 2012),本调查研究同时监测了河流水体中的 DON,结果如图 4 所示。不同河流中 DON 差别也很大,大蒲河不同月份 DON 平均浓度值最高,为 $46.81\mu\text{mol/L}$,是平均浓度最低的石河($17.37\mu\text{mol/L}$)的 2.69 倍。但与各河流中 DIN 相比较, DON 普遍较低,故不是河流中氮污染物的主要形态。各河流中

DON 浓度在时间上变化较大,普遍在 7 月份出现最高浓度值,其中洋河和大蒲河中 DON 在该月都超过了 $122\mu\text{mol/L}$ 。

2.1.2 磷 TP 是我国地表水水质控制的监测指标之一。在所调查河流中,大蒲河 TP 的平均浓度最高,为 $37.87\mu\text{mol/L}$,最高值出现在 10 月($73.76\mu\text{mol/L}$),远高于 GB3838-2002 中 V 类水质标准值($\leq 12.90\mu\text{mol/L}$)。汤河 TP 排在第二位,平均浓度为 $15.67\mu\text{mol/L}$,也为劣五类水质。其他河流的 TP 都低于 V 类水质标准,如洋河($10.97\mu\text{mol/L}$)、戴河($8.42\mu\text{mol/L}$)等(图 5b)。

比较来看,大蒲河的磷污染表现出一些独有特点,不论是 $\text{PO}_4\text{-P}$ 还是 TP 都远高于其他河流,并在时间上呈现明显的反‘S’型变化,表现出一定的规律性。如该河流 $\text{PO}_4\text{-P}$ 在 5 月出现最低值 $8.35\mu\text{mol/L}$,随后逐渐升高,直至在 10 月出现最高值 $31.84\mu\text{mol/L}$,随后开始下降(图 5a)。在整个调查期间大蒲河 $\text{PO}_4\text{-P}$ 平均浓度为 $22.6\mu\text{mol/L}$ 。其他几条河流中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度在 $0\sim 11\mu\text{mol/L}$ 范围波动,都远低于大蒲河,且在不同月份之间的变化相对较小、没有明显规律性特征。各河流 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的平均浓度值由高到低依次为:洋河($3.79\mu\text{mol/L}$) $>$ 东沙河($2.18\mu\text{mol/L}$) $>$ 戴河($1.47\mu\text{mol/L}$) $>$ 汤河($1.42\mu\text{mol/L}$) $>$ 石河($0.23\mu\text{mol/L}$)。

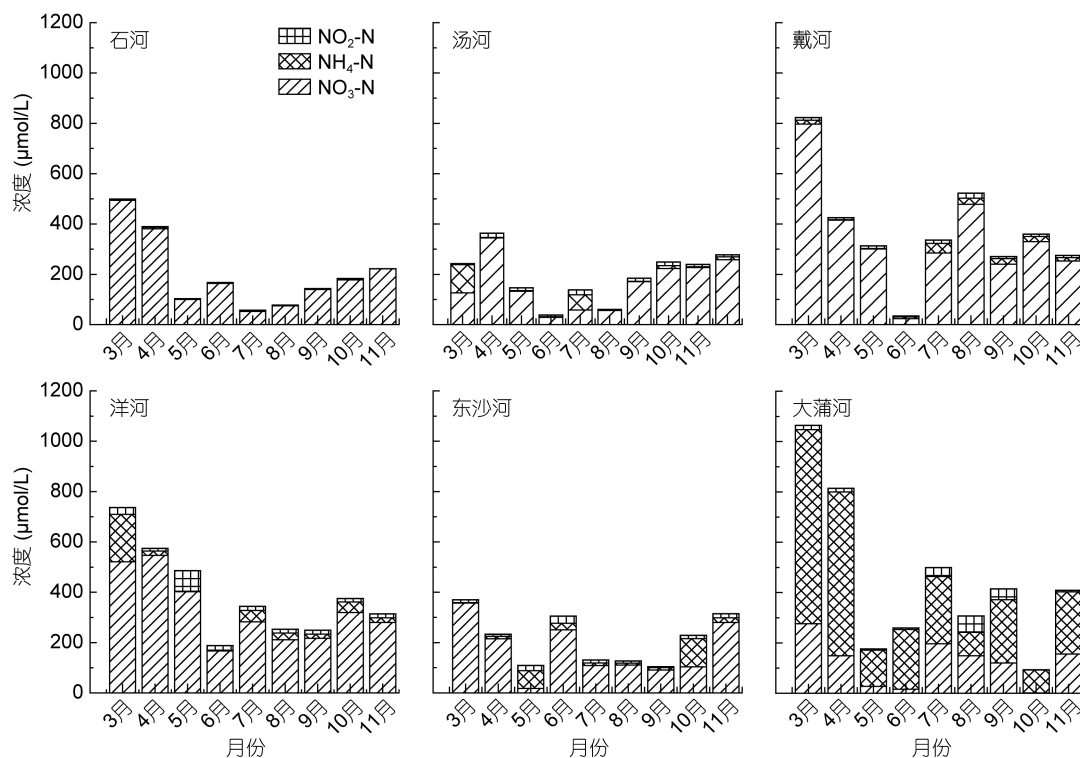


图3 各河流中不同形态 DIN 浓度随时间的变化

Fig.3 Temporal variation of different-typed DIN in the major tributaries

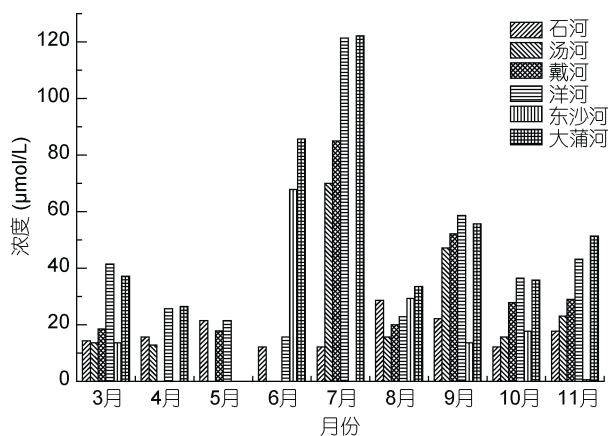


图4 各河流中 DON 浓度随时间的变化

Fig.4 Temporal variation of DON in the major tributaries

2.1.3 硅 秦皇岛入海河流中的 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 在不同月份和不同河流之间都有较大差异(图 6), 其年平均浓度由高到低的顺序依次为东沙河($214.3\mu\text{mol/L}$)>大蒲河($146.5\mu\text{mol/L}$)>戴河($108.7\mu\text{mol/L}$)>洋河($78\mu\text{mol/L}$)>汤河($33.5\mu\text{mol/L}$)>石河($23.9\mu\text{mol/L}$)。各河流 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 在时间上的变化有一定的规律性: 在 3 月份出现异常高值后, 多数在 7—9 月达到整个调查期间的最高浓度, 但不同月份出现峰值的时间并不统一。

2.1.4 化学耗氧量 各河流中 COD 在整个调查期间没有出现超出 GB3838-2002 中 I 类水质标准 ($\leq 15\text{mg/L}$) 的现象。不论是不同河流之间, 还是同一河流不同月份之间, COD 浓度变化都相对较小。汤河 COD 的年均值最高, 为 5.28mg/L , 该河流 6 月份的 COD 浓度为 9.91mg/L , 为整个调查期间各河流中出现的最高值。

2.2 河流水质现状评价

以 GB3838-2002 中有指导值的 TN、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TP 和 COD 为参考指标, 采用综合污染指数法对各条河流的污染状况进行了评价分析。

$$\text{单因子污染指数} \quad P_i = C_i/S_i, \quad (1)$$

式中: i 为污染因子, C_i 为污染因子 i 的实测值, S_i 为污染因子 i 的评价标准值, 采用 GB3838-2002 中的 III 类水质标准作为标准值(李志伟等, 2012)。

$$\text{综合污染指数} \quad P_j = \sum_{i=1}^m P_i, \quad (2)$$

式中: m 为参与评价的污染因子的项数; 平均污染指数(P)用综合污染指数除以参与评价污染因子的项数, $P < 0.2$ 时为清洁, $0.2 \leq P < 0.5$ 时为轻度污染, $0.5 \leq P < 2$ 时为中度污染, $2 \leq P < 4$ 时为重度污染, $P \geq 4$ 时为严重污染。

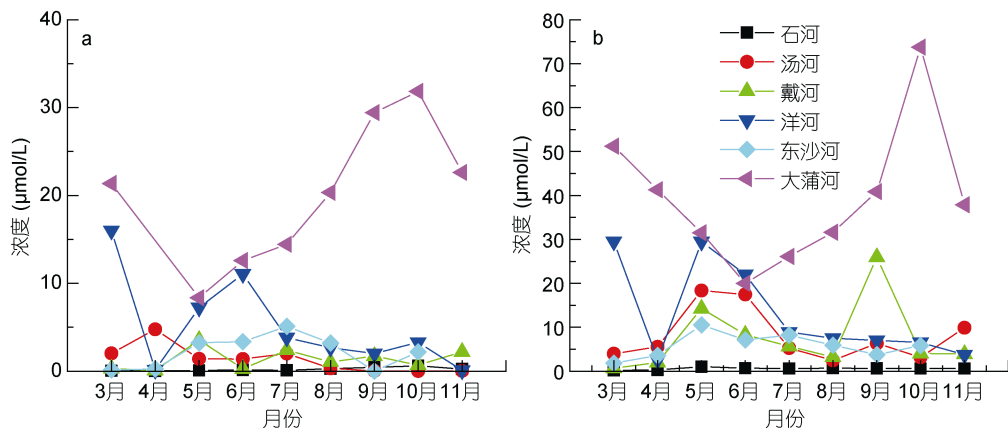


图 5 不同河流中 PO₄-P (a)和 TP (b)浓度随时间的变化
Fig.5 Temporal variation of (a) PO₄-P, TP (b) in the major tributaries

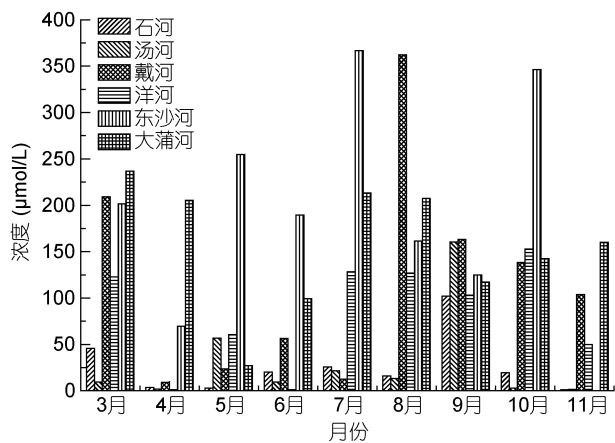


图 6 不同月份各河流中硅酸盐浓度的变化
Fig.6 Temporal variation of SiO₃-Si in the major tributaries

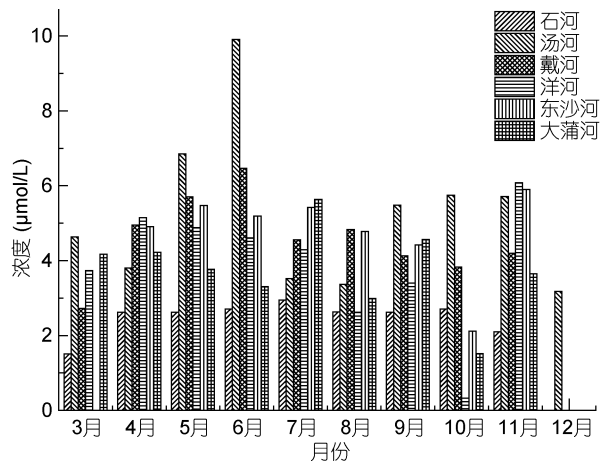


图 7 不同月份各河流中 COD 浓度的变化
Fig.7 Temporal variation of COD in the major tributaries

污染分担率(K_i)为 i 项污染因子在各污染因子中的分担率,

$$K_i = P_i / P_j \times 100\%。$$

(3)

采用综合评价指数法对所调查河流污染状况的评价结果如表 1 所示。

采用综合污染指数法评价,可以对秦皇岛地区主要入海河流污染状况有效地区分。根据综合污染指

数法的评价结果,大蒲河污染最重,其平均污染指数已经达到重度污染水平,远超出其他河流的污染指数值;首要污染物为 TN 和 NH₄-N,两项污染物的污染分担率分别为 62.6%和 32.8%,很好地反映了大蒲河水质污染特征。其次是洋河,该河水质也属于重度污染,但首要污染物仅为 TN,污染分担率高达 90.8%。石河、汤河、戴河和东沙河都为中度污染,首

表 1 综合污染指数法对主要入海河流污染状况的评价结果
Tab.1 Pollution in the major tributaries estimate by comprehensive pollution index method

河流	综合污染指数	平均污染指数	环境质量	首要污染物及分担率
石河	5.75	1.44	中度污染	TN(98.5%)
汤河	6.06	1.51	中度污染	TN(92.2%)
戴河	7.71	1.94	中度污染	TN(94.9%)
洋河	8.64	2.16	重度污染	TN(90.8%)
东沙河	3.95	0.99	中度污染	TN(86.9%)
大蒲河	13.05	3.26	重度污染	TN(62.6%)、NH ₄ -N(32.8%)

要污染物都为 TN。因此总氮浓度超标严重是秦皇岛入海河流污染的一个重要特征。

历史调查资料显示, 秦皇岛的陆源污染现象在近年来比较突出, 多条河流污染严重(李志伟等, 2012)。大蒲河在 2006—2010 年间的水质为严重污染(李志伟等, 2012), 在本研究中该河流 2013 年水质为重度污染, 说明该河流水质有一定改善; 但戴河和汤河的水质相较于几年前都略有下降, 已从轻度污染(李志伟等, 2012)加重为本研究中的中度污染, 需要引起注意。

2.3 河源污染物的排放量与变化特点

河源污染物排放量受河流污染物浓度和河流流量的共同影响。在 3—11 月的调查时间段, 各河流内主要污染物 TN、TP、 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、COD 的总输出量为 6583.65 吨, 按排放量从高到低依次是 $\text{TN} > \text{COD} > \text{SiO}_3\text{-Si} > \text{TP}$ (表 2)。与历史资料比较, 秦皇岛近海河流排放污染物仍以 TN 和 COD 为主(李志伟等, 2012), 虽然近年来对 COD 排放量已进行了大量消减, 但其总量仍高居第二位, 贡献了总污染物的 32.1%; 作为首要污染物的 TN 占总污染物的 42.8%。

表 2 各河流中不同污染物的排放总量(吨)统计
Tab.2 Statistics of different pollutant discharges from the tributaries

污染因子	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	DIN	DON
排放总量	590.69	1146.50	104.22	1821.73	282.78
污染因子	TN	$\text{PO}_4\text{-P}$	TP	$\text{SiO}_3\text{-Si}$	COD
排放总量	2819.31	91.3	207.01	1444.45	2112.88

各河流的 TN 排放量为 2819.31 吨, 在时间上较为集中在 6—9 月的丰水期, 该时段输出了约 77.9% 的 TN(图 8a)。在此时段之外, 由于各河流的入海水量受限, 河源 TN 排放量普遍较低; 但 3 月份时大蒲河流量异常高(图 13a), 且水体中携带高浓度 $\text{NH}_4\text{-N}$, 导致该月份的河源 TN 排放量出现异常高值, 达到 273.02 吨, 其中大蒲河贡献了 80% 以上(图 8a)。各河流单独的 TN 排放在不同月份间变化非常大, 但没有明显规律, 表现出随机排放的特点, 如大蒲河在 3—4 月份贡献了 80% 以上的 TN, 而洋河在 8—9 月份则贡献了约 60% 的 TN(图 8a)。统计来看, 洋河和大蒲河分别贡献了 TN 排放量的 38.2% 和 33.2%, 排在前两位(图 8c)。

在所排放 TN 中, DIN 约为 1821.73 吨, 占 TN 的 64.6%, DON 约 282.78 吨, 仅占 TN 的 10.0%, 这些溶解态氮合计贡献了 TN 的 74.6%, 说明秦皇岛入海河

流排放 TN 以溶解态无机氮为主(表 2)。大蒲河和洋河是这些溶解态氮的主要贡献者, 分别贡献了 42.4% 和 32.8%, 对比两者在 TN 的总贡献率, 可以看出洋河水体中还有较多的颗粒态氮。在 DIN 中, 河源 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的排放量分别为 591、1146、104 吨, 其中 85.0% 的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 来自大蒲河, 44.4% 的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 来自洋河, 而大蒲河和洋河分别贡献了 43.1% 和 34.3% 的 $\text{NO}_3\text{-N}$ (图 8c)。河源 $\text{NH}_4\text{-N}$ 在不同月份的排放虽然表现出在丰水期较为集中的特点, 但具有更强的随机性特点(图 8b), 其他几种溶解态氮的排放规律基本与 TN 相似, 以丰水期排放为主的特点比较突出, 而单条河流中不同溶解态氮的排放量并没有明显的时间变化规律。

各河流的总磷排放量约为 207 吨, 其中活性磷为 91.30 吨, 约占总磷的 44.1%。在排放时间上, 河源 $\text{PO}_4\text{-P}$ 和 TP 的排放具有相似的特点, 都集中在 6—9 月(图 9a, b), 该时段贡献了总排放量的 73.2% 和 76.2%。各河流对不同形态磷排放的贡献率差别很大, 但不论是 $\text{PO}_4\text{-P}$ 还是 TP, 大蒲河都是排放量最高的河流, 分别贡献了总排放量的 75.8% 和 56.1%(图 9c, d)。各河流单独的磷排放没有明显的时间变化规律。

各河流共排放 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 约 1444 吨, 其中大蒲河和洋河两条河分别贡献了 37.68% 和 32.12%(图 10b)。河源 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 在不同月份的排放量变化与总氮、总磷排放有相似的特点, 主要集中在 6—9 月, 该时间段的排放量约占总量的 80.8%; 但各河流单独的 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 排放没有相同的变化规律(图 10a)。

各河流的 COD 总排放量为 2112 吨, 其中汤河、洋河和大蒲河的 COD 排放量相近, 共输出了总排放量的约 75.9%(图 11b)。河源 COD 排放较为集中在 6—9 月, 这四个月排放量约占了总量的 87.1%; 但不同河流 COD 排放量在月份之间的变化并没有统一的季节性变化规律, 表现出较强的随机性(图 11a)。

2.4 河流污染物排放与降雨量的相关性分析

根据秦皇岛市气象局资料, 该地区多年平均年降水量为 651.6mm, 本研究调查期间秦皇岛的降雨量为 714.3mm, 比历史水平略高(调查期以外的 1、2 及 12 月份总降雨量仅为 4.8mm, 相关数据没有统计在内)。调查期间各月份的降雨量分布如图 13b 所示, 秦皇岛地区降水集中在丰水期的 6—9 月, 其他月份降雨量较少。

根据秦皇岛水利局资料, 所调查六条河流在 2013 年调查期间的总入海流量约为 4.8 亿立方米, 其

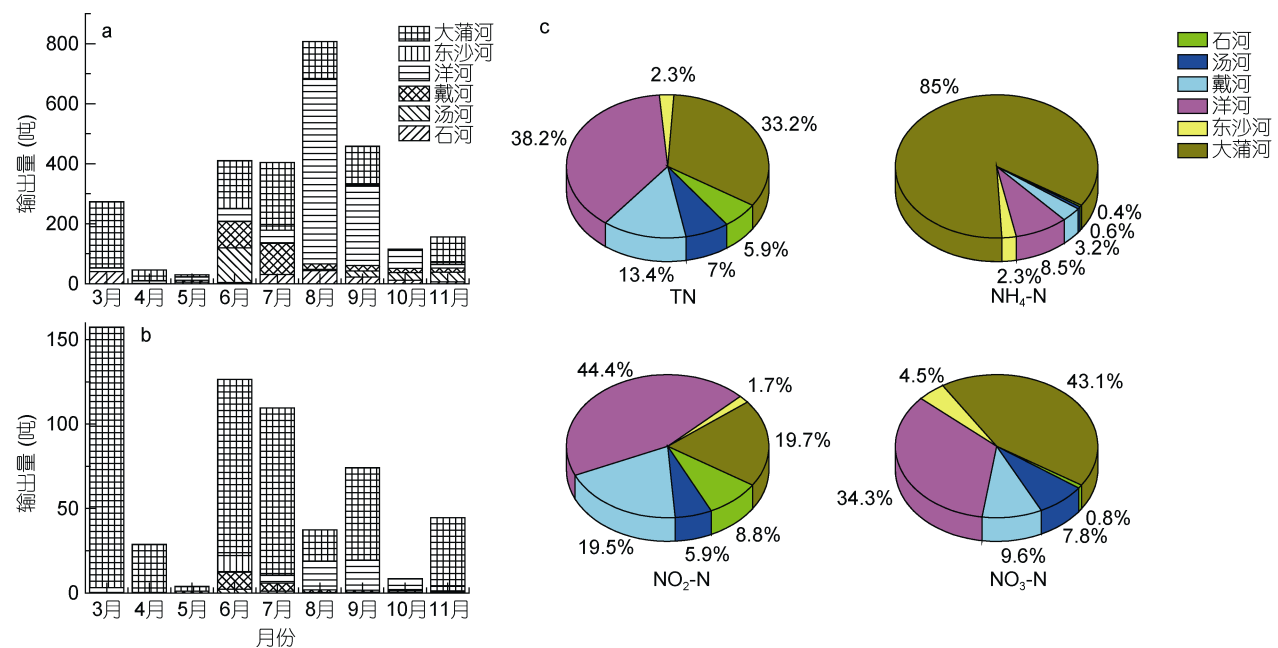


图 8 不同河流的氮排放量随时间变化及其对总排放量的贡献率

Fig.8 Temporal discharge of different nitrogen species from each tributary and their contribution to the total
注: a: 不同河流 TN 排放量随时间变化; b: 不同河流 $\text{NH}_4\text{-N}$ 排放量随时间变化; c: 各河流对 TN、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及 $\text{NO}_3\text{-N}$ 排放的贡献率

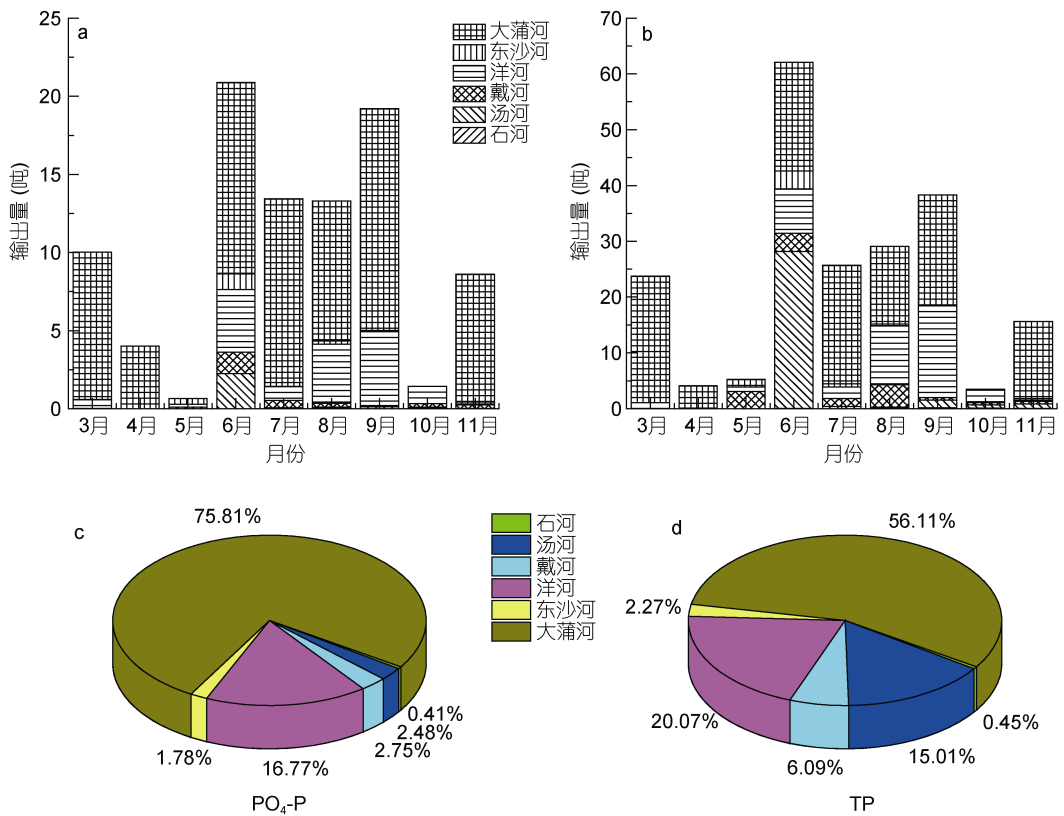


图 9 不同河流的 $\text{PO}_4\text{-P}$ 和 TP 排放量随时间变化及其贡献率

Fig.9 Temporal discharge of $\text{PO}_4\text{-P}$ and TP from each tributary and their contrition to the total
注: a: 不同河流的 $\text{PO}_4\text{-P}$ 排放量; b: 不同河流的 TP 排放量; c: 不同河流对 $\text{PO}_4\text{-P}$ 总排放量的贡献率; d: 不同河流对 TP 总排放量的贡献率

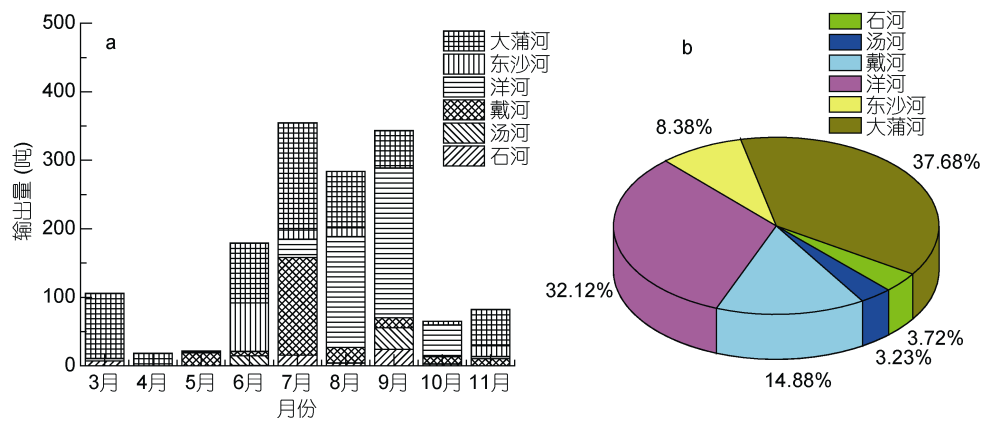


图 10 不同河流活性硅酸盐排放量随时间变化及其对总排放量的贡献率
Fig.10 Temporal discharge of $\text{SiO}_3\text{-Si}$ from each tributary and their contribution to the total
注: a: 不同河流的 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 排放量; b: 不同河流对 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 总排放量的贡献率

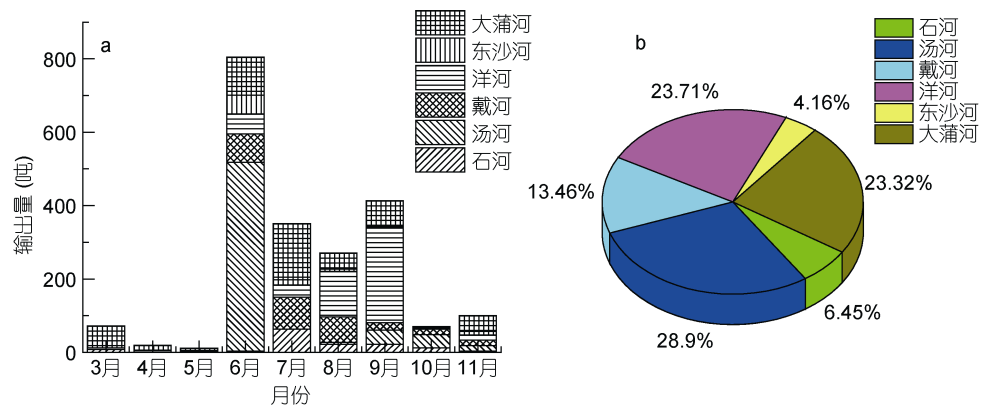


图 11 不同河流 COD 排放量随时间变化及其对总排放量的贡献率
Fig.11 Temporal discharge of COD from each tributary and their contribution to the total
注: a: 不同河流的 COD 排放量; b: 不同河流对 COD 总排放量的贡献率

中洋河和大蒲河的水量高于其他河流,分别为 1.6 和 1.2 亿立方米。每条河流的入海流量在不同月份间变化非常大,除石河和大蒲河在 3 月出现异常的大流量外,其他河流都表现出明显的季节性特征:3—5 月入海流量最低,6—9 月入海流量最高(图 12a)。但每条河入海流量与秦皇岛地区同期的降雨量(图 12b)之间均没有明显的相关性,这可能是受河流入海前都有拦河橡胶坝控制水流量影响所致。六条河流的入海总流量与地区降雨量之间表现出显著性相关($R=0.815$)(表 3),说明秦皇岛地区河流的入海流量仍具有明显的季节性变化规律,较为集中在丰水期的 6—9 月。

对各河流主要入海污染物在不同月份的总排放量与降雨量、入海流量做相关性分析发现,所有污染物排放量都与降雨量和入海流量呈显著性相关($P=0.05$),并且除 $\text{NH}_4\text{-N}$ 之外,相关系数都 >0.6 。这说明秦皇岛主要入海河流的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 排放具有很大的

随机性,受到更强的人类活动影响。另外,除 TN 之外,各污染物排放量与入海流量的相关性系数普遍大于降雨量,也说明秦皇岛地区各种污染物的入海排放受人为控制影响较大。也正是受人为调控的影响,每条河流污染物的单独排放与地区降雨量的相关系数都较低。

表 3 河源污染物不同月份排放量与地区降雨量、入海流量的相关性分析($P=0.05$)

Correlation between monthly discharge of riverine pollutants and water flow ($P=0.05$)					
相关系数	降雨量	入海流量	相关系数	降雨量	入海流量
降雨量	-	0.815	DON	0.631	0.79
入海流量	0.815	-	TN	0.807	0.694
$\text{NH}_4\text{-N}$	0.248	0.424	$\text{PO}_4\text{-P}$	0.65	0.92
$\text{NO}_3\text{-N}$	0.652	0.703	TP	0.604	0.898
$\text{NO}_2\text{-N}$	0.843	0.882	$\text{SiO}_3\text{-Si}$	0.788	0.846
DIN	0.652	0.772	COD	0.701	0.907

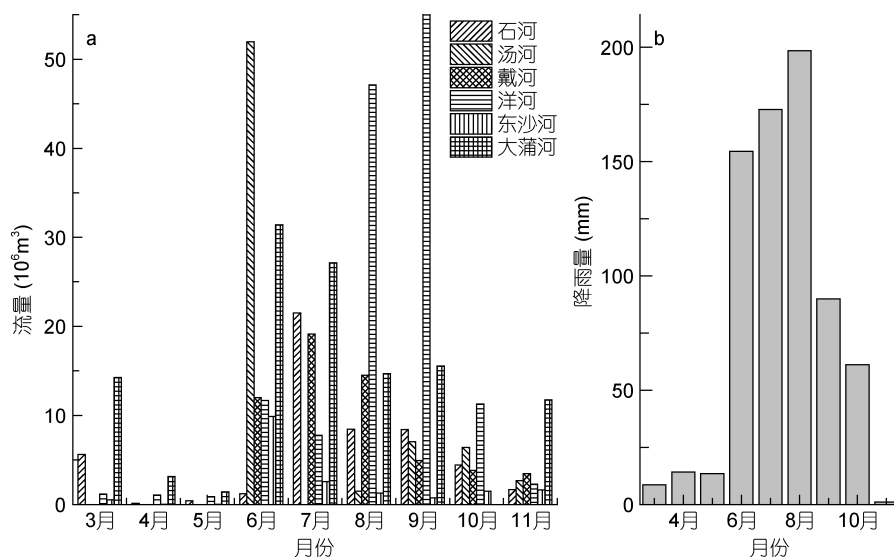


图 12 不同月份各河流的入海流量及秦皇岛地区降雨量

Fig.12 Monthly water flow of the tributaries and precipitation in Qinhuangdao area

注: a: 不同河流的 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 排放量; b: 不同河流对 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 总排放量的贡献率

2.5 河流污染物排放对近岸营养盐分布的影响

海水中氮磷硅等生源要素的比例对浮游藻类的增殖有重要影响(Deutsch *et al.*, 2012), 一些频繁暴发的大面积藻华都是某些对水体中营养结构异常波动具有很强适应能力的浮游微藻导致的(周名江等, 2007; 李鸿妹等, 2013)。秦皇岛近岸主要入海河流携带的氮磷硅污染物, 按照 DIN 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 输入量计算, $\text{P}:\text{N}:\text{Si}$ 为 $1:44:17.5$, 参考经典的 Redfield 值($\text{P}:\text{N}=1:16$), 这些河源污染物的入海量中氮明显超出比例。另外, 各河流输入的硅 80%以上集中在丰水期的 6—9 月, 在其他月份存在硅输入偏少的情况。因此, 秦皇岛河源污染物中氮磷硅比例及入海时间的不均衡可能会影响河口水体的营养结构, 进而影响浮游微藻的生长。

近年来对秦皇岛近岸的监测表明, 沿岸水质明显受陆源污染物排放影响, 河流输入是近海富营养化最主要的污染物来源(李志伟等, 2012; 张志峰等, 2012)。秦皇岛近岸海水中的 DIN 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 和 COD 等氮磷硅碳主要污染物的浓度分布普遍表现为由近及远逐步降低的特点(图 13), 说明河流输入污染物对秦皇岛岸线海水水质有明显影响; 但离岸稍远后(如 $>20\text{km}$)河源污染的影响被大大削弱, 水体中各污染要素都表现出海洋水团型分布的特点(图 13)。对 3—11 月期间秦皇岛近岸褐潮区中心位点不同污染因子的浓度与同时期各河流入海污染物总量作相关性分析(表 4), 结果发现, 虽然褐潮区水体中

的 DIN 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、 COD 都与河源污染物排放量存在显著性相关($P=0.05$), 但 DIN 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 两者之间为负相关、且相关系数均较小; 而 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、 COD 为相关系数较大的正相关。分析出现这种现象的原因可能是, 褐潮区海水中 DIN 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 在藻华阶段(6—9 月)被大量增殖的浮游藻类消耗, 表现为水体中浓度持续降低或维持在很低水平(Cao *et al.*, 2017), 而此时段恰为河口污染物排放量大增阶段, 因此在河源排放与海水浓度变化之间表现出负相关关系。但对于是否是河源污染物激发了褐潮生物的爆发性增殖尚无定论, 需要进一步开展相关微藻的生理生态学研究。而褐潮时藻华生物对 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 消耗非常低(Gobler *et al.*, 2004), 因此在丰水期随河流大量输入的硅会显著抬升海水中相关要素的浓度水平, $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 、 COD 在海水中的浓度与河源排放量之间表现出很好的正相关性。但对于活性硅酸盐在丰水期之外排放量偏少对秦皇岛褐潮形成的可能影响也缺乏针对性研究, 而已有大量研究表明水体中硅与氮或磷的比例偏低往往会导导致一些有毒有害藻华生物的暴发(NRC, 1993)。

3 结论

(1) 秦皇岛主要入海河流水质普遍为劣 V 类地表水(GB3838-2002), 其中总氮超标严重, 按照氮污染程度由高到低排列依次为大蒲河 $>$ 洋河 $>$ 戴河 $>$ 石河 $>$ 汤河 $>$ 东沙河。各河流中碳氮磷硅等污染物浓度在时间变化上没有统一规律, 表现为明显受人类活

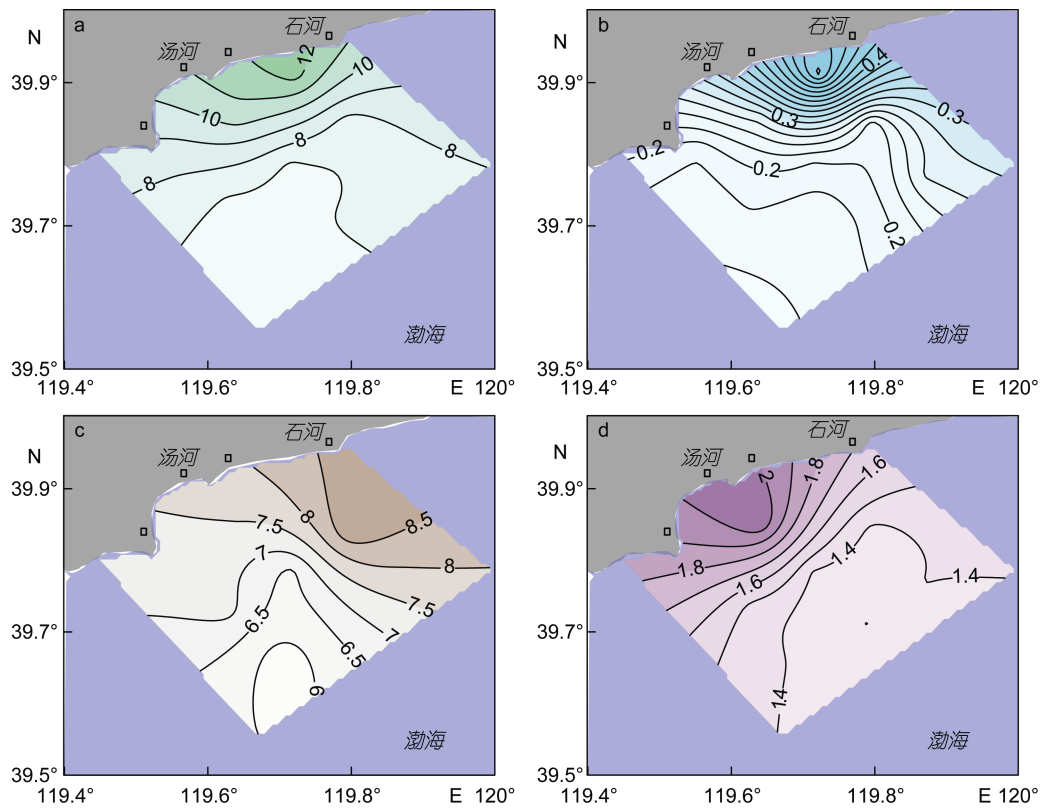


图 13 2013 年秦皇岛褐潮暴发区主要生源要素的浓度分布

Fig.13 Concentration contour maps of different bio-elements in the brown tide seawater in Qinhuangdao in 2013

注: a: DIN; b: PO₄-P; c: SiO₃-Si; d: COD。各要素的浓度单位都为 μmol/L。

表 4 陆源河流污染物排放量与褐潮中心区氮磷硅浓度的相关性分析(P=0.05)

月份	DIN		PO ₄ -P		SiO ₃ -Si		COD	
	褐潮区 (μmol/L)	河流输入量 (吨)	褐潮区 (μmol/L)	河流输入量 (吨)	褐潮区 (μmol/L)	河流输入量 (吨)	褐潮区 (μmol/L)	河流输入量 (吨)
3	6.26	263.8	0.13	10.03	1.00	105.76	0.99	72.35
4	10.54	45.10	0.24	4.01	2.05	18.26	0.94	19.18
5	6.06	9.99	0.14	0.55	2.87	2.60		11.05
6	7.62	197.18	0.19	19.6	3.28	191.9	1.6	804.82
7	6.59	335.14	0.18	14.35	5.84	218.99	2.19	350.62
8	4.69	338.51	0.33	13.48	16.35	404.03	2.24	270.77
9	9.90	410.45	0.22	19.39	16.24	351.69	1.42	413.69
10	13.62	111.32	0.37	1.28	12.16	69.11	1.02	70.47
11	15.44	110.25	0.48	8.61	3.89	82.11	1.21	99.94
相关系数	-0.38		-0.17		0.76		0.50	

动影响的特点。基于综合污染指数法的评价结果显示大蒲河和洋河为重度污染，戴河和汤河从先前的轻度污染加重为中度污染。

(2) 秦皇岛入海河流携带的主要污染物为 TN 和 COD，而 TN 中 74.6%为溶解态氮。在各河流中，洋

河和大蒲河是 TN 主要输出源，分别贡献了总量的 38.2%和 33.2%，大蒲河还贡献了 75.81%的 PO₄-P 和 37.68%的 SiO₃-Si，汤河、洋河和大蒲河一起贡献了 76%的 COD。

(3) 秦皇岛河源污染物排放在时间上较为集中

在丰水期的 6—9 月, 但各河流的排放具有随机性, 没有统一的季节性规律, 表现出明显受人为调控的特点。

(4) 秦皇岛沿岸褐潮暴发区的生源要素变化与河源污染物排放有显著性相关, 河源污染物排放对褐潮暴发的影响值得进一步研究。

致谢 本研究的现场调查和样品分析承蒙本实验室程芳晋、王志富、刘扬、张雅琪、许歆等研究生的帮助, 谨致谢忱!

参 考 文 献

- 李志伟, 崔力拓, 2012. 秦皇岛主要入海河流污染及其对近岸海域影响研究. 生态环境学报, 21(7): 1285—1288
- 李鸿妹, 石晓勇, 陈 鹏等, 2013. 春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征. 环境科学, 34(6): 2159—2165
- 张万磊, 张永丰, 张建乐等, 2014. 北戴河赤潮监控区营养盐变化及富营养化状况分析. 海洋湖沼通报, (1): 143—147
- 张永丰, 李欣阳, 张万磊等, 2013. 微藻型藻华暴发海域硅酸盐与叶绿素 *a* 分布特征研究. 生态科学, 32(4): 509—513
- 张志锋, 贺 欣, 张 哲等, 2012. 渤海富营养化现状、机制及其与赤潮的时空耦合性. 海洋环境科学, 31(4): 465—468, 483
- 国家海洋局, 2002. 江河入海污染物总量及河口区环境质量监测技术规程. 北京: 国家海洋局
- 周名江, 于仁成, 2007. 有害赤潮的形成机制、危害效应与防治对策. 自然杂志, 29(2): 72—77
- 赵章元, 孔令辉, 2000. 渤海海域环境现状及保护对策. 环境科学研究, 13(2): 23—27
- 晋 利, 杨知勋, 2014. 秦皇岛近海有害藻华发生特征及防治对策研究. 中国环境管理干部学院学报, 24(1): 40—42
- Anderson D M, Glibert P M, Burkholder J M, 2002. Harmful algal blooms and eutrophication: Nutrient sources, composition, and consequences. Estuaries, 25(4): 704—726
- Cao X H, Yu Z M, Wu Z X *et al*, 2017. Environmental characteristics of annual pico/nanophytoplankton blooms along the Qinhuangdao coast. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, <http://dx.doi.org/10.1007/s00343-017-5216-4>
- Deutsch C, Weber T, 2012. Nutrient ratios as a tracer and driver of ocean biogeochemistry. Annual Review of Marine Science, 4: 113—141
- Gobler C, Boneillo G, Debenham C *et al*, 2004. Nutrient limitation, organic matter cycling, and plankton dynamics during an *Aureococcus anophagefferens* bloom. Aquatic Microbial Ecology, 35(1): 31—43
- Gobler C J, Berry D L, Dyhrman S T *et al*, 2011. Niche of harmful alga *Aureococcus anophagefferens* revealed through ecogenomics. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 108(11): 4352—4357
- Gobler C J, Sunda W G, 2012. Ecosystem disruptive algal blooms of the brown tide species, *Aureococcus anophagefferens* and *Aureoumbra lagunensis*. Harmful Algae, 14: 36—45
- Heisler J, Glibert P M, Burkholder J M *et al*, 2008. Eutrophication and harmful algal blooms: a scientific consensus. Harmful Algae, 8(1): 3—13
- Kong F Z, Yu R C, Zhang Q C *et al*, 2012. Pigment characterization for the 2011 bloom in Qinhuangdao implicated "brown tide" events in China. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 30(3): 361—370
- NRC (National Research Council), 1993. Managing Wastewater in Coastal Urban Areas. Washington DC, USA: National Academy Press
- O'Neil J M, Davis T W, Burford M A *et al*, 2012. The rise of harmful cyanobacteria blooms: the potential roles of eutrophication and climate change. Harmful Algae, 14: 313—334
- Probyn T A, Bernard S, Pitcher G C *et al*, 2010. Ecophysiological studies on *Aureococcus anophagefferens* blooms in Saldanha Bay, South Africa. Harmful Algae, 9(2): 123—133
- Qiu J, 2012. China third country to be hit by 'brown tide'. Nature News, <http://dx.doi.org/10.1038/nature.2012.11015>
- Zhang Q C, Qiu L M, Yu R C *et al*, 2012. Emergence of brown tides caused by *Aureococcus anophagefferens* Hargraves et Sieburth in China. Harmful Algae, 19: 117—124

POLLUTION AND DISCHARGE FROM TRIBUTARIES TO THE SEA ALONG QINHUANGDAO COAST: IMPACT ON THE BIOACTIVE ELEMENTS RELATED TO BROWN TIDE OUTBREAK

CAO Xi-Hua^{1,2}, YU Zhi-Ming^{1,2}, SONG Xiu-Xian^{1,2}, YUAN Yong-Quan^{1,2}, WU Zai-Xing^{1,2}, HE Li-Yan^{1,2}

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China)

Abstract We carried out successive surveys from March to November in 2013 to decipher the mechanism of local large-scale brown-algae tide that broke out annually recently along coastal sea off Qinhuangdao, Hebei, China. The surveys show that water quality in all the tributaries was worse than Grade V according to China's national standard GB3838-2002 as the total nitrogen (TN) was excessively high. Among all tributaries, Dapu River showed the highest TN level, followed by Yanghe River, Daihe River, Shihe River, Tanghe River, and Dongsha River. No consistent temporal patterns of variations in the concentrations of N, P, Si and C in the tributaries were observed. The comprehensive pollution index reveals that pollution in Dapu and Yanghe Rivers was "serious" according to the national standard, and in Daihe and the Tanghe Rivers was "intermediate" but aggravated recently. In addition, TN and COD were two primary pollutants in these rivers; 74.6% of TN was in dissolved nitrogen. Yanghe and Dapu Rivers contributed 38.2% and 33.2% of TN, respectively. Dapuhe River contributed 75.8% of PO₄-P and 37.7% of SiO₃-Si. 75.9% of COD was from Tanghe, Yanghe, and Dapu Rivers. Most of pollutants from tributary rivers were discharged in high-flow season from June to September. Although discharge from single rivers was random in time and space, influence of human activities was obvious. Overall, correlation between river pollution level and concentrations of bioactive elements was significant ($P=0.05$), thus it is clear that land-sourced pollution should be reasonable for the brown tide incidents in recent years.

Key words harmful algal bloom; brown tide; riverine pollutants; pollution level; nutrients