

# 渤海近岸海域石油类污染变化趋势\*

刘亮 王菊英 胡莹莹 霍城 王立军 杨正先

(国家海洋环境监测中心 大连 116023)

**提要** 利用渤海海域多年来的环境监测数据,采用趋势变化图和 Mann-Kendall 统计检验法分析渤海近岸和各主要海湾河口海水、沉积物和贝类中石油类污染的变化趋势,并初步分析污染的来源。结果显示:沉积物和贝类中石油类的含量和超标率多年来呈现明显的上升趋势,海水变化则不够明显。由于石油类不易滞留于水相中,却倾向与沉积物结合或者富集于生物体内,因此沉积物和生物稳定地指示了海洋环境中石油类污染的变化情况。各主要海湾河口 Mann-Kendall 趋势统计结果显示:辽东湾、渤海湾、黄河口、莱州湾和大连近岸沉积物中石油类均呈现显著上升或者上升的变化趋势。渤海石油输入来源分析表明,陆源排污尤其是河流仍然是海洋中石油类最直接和最主要的来源,应该实现陆海统筹,实行总量控制。另外渔船排放石油类的量近年来增长较快,由于渔船属于线源排放,其污染面广,治理和清淤难度较大,因此也需要引起有关部门重视。

**关键词** 石油污染;海水;沉积物;贝类;变化趋势;来源

中图分类号 X55 doi: 10.11693/hyh20130106001

石油类是一类成分复杂的混合物,含有多种难以被微生物降解的致癌物质(杨广杏, 1995)。水中较高浓度的石油类可诱导鱼类体内产生微核,致使海洋生态系统结构失衡,生物多样性指数减小,生产能力下降(Connell, 1995)。石油类的长期暴露影响海洋动物的摄食、生长和繁殖,并导致不可逆的组织损伤(Peterson, 2003)。其中致癌性的多环芳烃化合物如 3,4 苯并 a 芘等,可富集在动物的脂肪内,通过食物链传递,影响水产品的质量,进而对人类健康构成直接威胁(张文浩, 2010)。海洋是石油类污染物的最终汇聚地,随着开采、加工、使用石油类化合物总量的增加,通过各种途径进入海洋的石油类化合物总量日益增加,海洋石油污染已成为近岸海域的主要污染物之一(马继臻等, 2007)。

渤海是我国主要的海上石油开采区和重要的港口区(秦皇岛港、天津港、营口港等),黄河、海河、辽河等重要河流携带大量的污染物注入渤海,并且渤海是一个瓶颈型的半封闭海,水流缓慢,自身净化

力非常有限,因此其石油类污染问题日益突出。近年来我国海洋环境监测的结果显示(国家海洋局, 2007—2010),渤海海水中的石油类污染是仅次于无机氮和活性磷酸盐的最主要污染物之一,超第一类海水质量标准的站位比例达 34.2%,并且平均浓度居各海域之首;石油类也一直是辽东湾至大连近岸一线沉积物中最主要的污染物,大连近岸 2009 年和 2010 年超第一类海洋沉积物质量标准的站位比例高达 66.7%和 50.0%;2009 年我国近岸贝类体内石油类的超标率达到 28.7%,而 2010 年度由于受到石油类的影响,12.0%监测站位的生物质量劣于第三类海洋生物质量标准。

综上所述,渤海近岸海域石油类污染状况不容乐观,目前关于其污染现状的评价已经开展了很多工作,但是关于其变化趋势的研究仍十分欠缺也不够系统,至今无法给出渤海近岸海域石油类污染的总体变化趋势和主要海湾河口的变化趋势,也没有比较各种石油输入来源的贡献大小,因此难以给相

\* 国家科技支撑计划:渤海水交换与环境容量评价技术研究,2010BAC69B01 号;国家 863 计划项目,2007AA092104 号。刘亮,副研究员, E-mail: lliu@nmemc.gov.cn

通讯作者:王菊英,研究员, E-mail: jywang@nmemc.gov.cn

收稿日期:2013-01-06,收修稿日期:2013-04-17

关部门提供有效的决策建议。本研究利用历史监测数据,采用趋势图结合 Mann-Kendall 统计分析法,研究了渤海近岸海域以及各个主要海湾河口不同介质中石油类污染的变化趋势,在此基础上对石油类污染来源进行分析,探讨陆源污染源和海上不同污染源对石油污染的贡献,以期为海洋管理部门提供相应的决策依据。

## 1 方法

### 1.1 数据来源

用于分析渤海近岸海域<sup>1)</sup>沉积物和海洋贝类中石油类变化趋势的数据主要源于渤海历年来的海洋环境监测数据,其中海水监测数据自 1997—2009 年,表层沉积物监测数据自 1997—2009 年,海洋贝类污染物监测数据自 2004—2009 年。近十几年来监测站位的数量逐渐增加,并且主要监测站位维持较好的稳定性,目的是保证监测结果具有可比性。2007 年度三种介质监测站位的分布情况如图 1 所示。由图可以看出,站位分布保持较好的均匀性,并且覆盖渤海全部近岸海域,因此适于研究整个渤海近岸海域污染物的变化趋势。

海水、沉积物和贝类的采样方法按照《海洋监测规范》(GB1378.3)要求进行,海水和沉积物均为表层样品,采样季节均为夏季 8—9 月。贝类样品均为双壳贝类,包括菲律宾蛤仔、文蛤、杂色蛤、虾夷扇贝等。石油类含量分别采用《海洋监测规范》

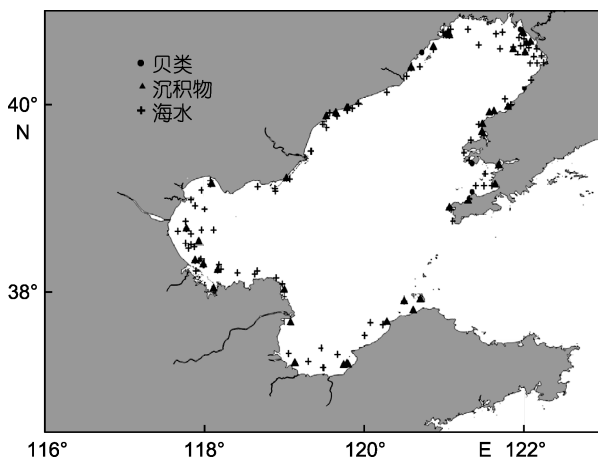


图 1 渤海近岸海域海水、沉积物和贝类站位布设图

Fig.1 Sampling locations of seawater, sediment, and shellfish

(GB17378.4-2007)、《海洋监测规范》(GB17378.5-2007)和《海洋监测规范》(GB17378.6-2007)中所规定的紫外和荧光分光光度法检测。尽管不同的贝类样品对石油类的富集能力不同,但是由于各年度监测站位维持较好的稳定性,因此采到的贝类品种和数量也大致相同,年际之间仍然具有一定的可比性。

### 1.2 统计方法

采用 SPSS 软件(11.5)对三种介质中的石油类含量数据进行概率分布检验(Kolmogorove-Smirnov 检验法)并绘制频数分布图,利用 Grubbs 检验方法完成异常值的剔除。本文中统计的超标率均采用《海水水质标准》(GB-3097-1997)、《海洋沉积物质量》(GB18668-2002)和《海洋生物质量》(GB18421-2001)中的一类标准。此外对于渤海 6 个主要海湾河口包括辽东湾、北戴河近岸、天津近岸、黄河口、莱州湾和大连近岸海域海水和沉积物中石油类变化趋势的分析采用 Mann-Kendall 统计方法(Belle *et al*, 1984; 胡国华, 2004; OSPAR Commission, 2005)。Mann-Kendall 检验法是一种非参数统计检验法,可以用于在样本总体不服从正态分布或者分布情况不明时,检验数据资料是否来自同一个总体假设的一类检验方法,目前已经广泛用于水文、气象、环境资料的趋势分析。其中参数  $N$  表示时间序列长度;  $S$  是水质(沉积物、贝类等)序列值相比较(某一年份与之前所有年份比较结果,以 1, -1 和 0 来表征)的结果之和;  $P$  为显著性水平,根据  $N$  和  $S$  值查 Mann-Kendall 概率分布表求得。 $P$  值大小确定变化趋势。当  $0.05 < P < 0.1$ , 认为有变化趋势;  $P < 0.05$ , 认为变化趋势显著,  $S$  的正负反映变化趋势上升或者下降。

## 2 结果与讨论

### 2.1 监测数据态性检验和频数分布

海水、沉积物和贝类中历年来石油类含量数据的统计情况和检验结果见表 1。各介质各年份的监测数据均不符合正态分布,对数值呈现显著的正态分布。利用 Grubbs 检验法检验,剔除异常值,其中水质数据剔除 15 个异常数据,生物数据剔除一个异常值,沉积物则没有剔除任何异常值。各年份海水监测数据的数据量为 67—142 组,沉积物为 36—67 组,贝类则为 23—53 组,年份越早,数据量越少。各年份海水中

1) 本研究中所提到的近岸海域是指负 10 米等深线向陆一侧的全部海域。近岸海域是受到人类活动影响的主要区域,并且也是人们最关注的区域。

石油类含量均值为 0.038—0.16mg/L, 中位值在 0.029—0.09mg/L 之间; 沉积物中石油类含量均值为 15.8—250.9mg/kg, 中位值在 4.9—90.1mg/kg 之间; 贝类体内石油类含量均值为 6.9—10.8mg/kg, 而中位值则在 8.8—15.7mg/kg 之间。

由上述分析可知, 三种介质均值和中位值差异较大, 这与监测数据分布不平衡有关(图 2), 由分布频数图可以看出, 水、沉积物和贝类中石油类含量数据分布不均匀, 主要集中于低值区, 水质数据大多集中在 0.05mg/L 左右, 沉积物数据大多集中于

0—200mg/kg 范围内, 而贝类数据集集中于 5—10mg/kg 范围内, 其他含量范围内的数据很少。在该情况下, 海水和沉积物由中位值来表征区域的污染水平更为合理(Gomez-Gutierrez, 2007), 但是贝类的数据量相对较少, 仍采用均值表征区域污染水平。

2.2 渤海近岸海域石油污染变化趋势

图 3 给出了渤海近岸海域海水、沉积物和贝类中石油类含量随时间的变化规律。自 1997—2009 年, 尽管沉积物中石油类含量呈现周期性的变化, 但总体仍然呈现较为明显的上升趋势。而贝类中石油类含量

表 1 三种介质中石油类含量统计结果  
Tab.1 Concentrations of petroleum hydrocarbon in sea water, sediment, and shellfish

介质	样本数	均值	中位值	标准偏差	超标率	异常值
海水	67—142	0.038—0.16	0.029—0.09	0.022—0.173	12—59	15
沉积物	36—67	15.8—250.9	4.9—90.1	29.9—754.4	0—21.7	0
贝类	23—53	6.9—10.8	5.3—16.8	8.8—15.7	7.1—37.0	1

均值和中位值的单位: 水中 mg/L, 沉积物、贝类中 mg/kg; 超标率单位: %

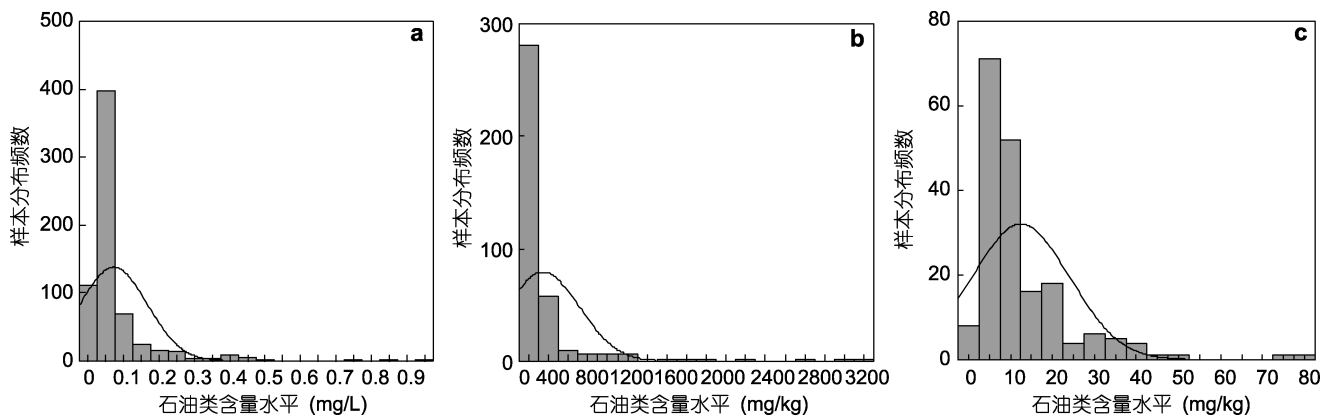


图 2 海水、沉积物和贝类中石油类含量的分布频数  
a: 海水; b: 沉积物; c: 贝类

Fig.2 Frequency histograms of petroleum hydrocarbon in sea water, sediment, and shellfish

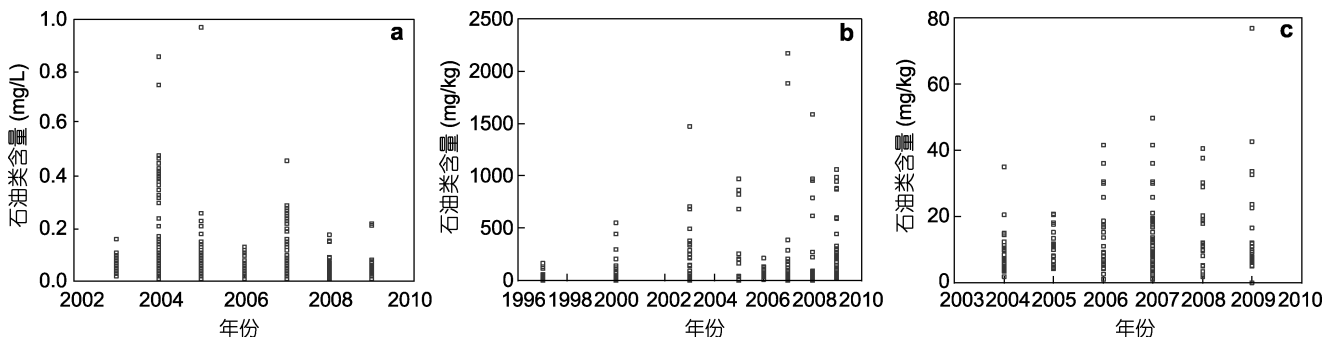


图 3 渤海近岸海域海水、沉积物和贝类中石油类含量

Fig.3 Concentrations of Petroleum hydrocarbon in sea water, sediment, and shellfish of Bohai coastal area  
a: 海水; b: 沉积物; c: 贝类

自 2004—2009 年并未呈现出周期性波动, 上升趋势明显。海水情况则不然, 先升高后降低, 在 2004 年达到最高, 目前的污染水平与初期基本持平。

图 4 给出了渤海近岸海域海水、沉积物和贝类内石油类含量中位值和超一类标准的比例随时间的变化趋势, 中位值含量的变化利用线性方程进行拟合。渤海近岸海域海水中石油类中位值含量和超标率自 1997—2009 年总体呈现先升高后降低的变化趋势, 在 2004 年前后达到峰值, 其中位值含量变化不符合线性规律( $R=0.2191$ ), 也未有明显的上升或者下降趋

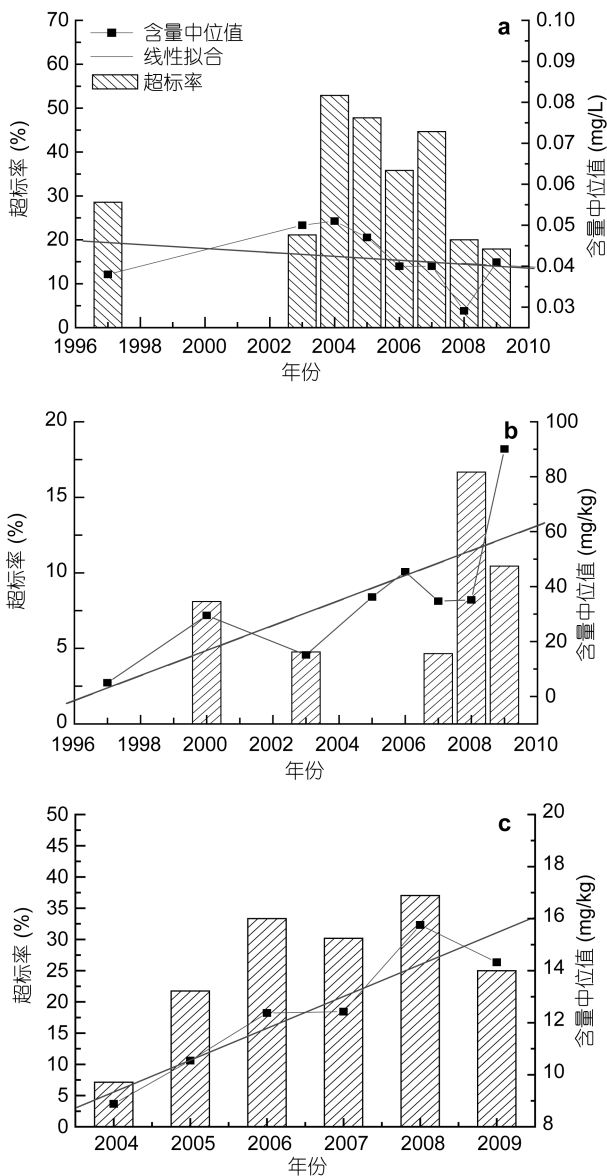


图 4 渤海海域石油类中位值含量和超标率变化趋势图

Fig.4 Trend of concentration change and the rate of exceeding the benchmark of petroleum hydrocarbon concentration  
a: 海水; b: 沉积物; c: 贝类

势; 沉积物中石油类的中位值含量最低值和最高值分别出现在 1997 年和 2009 年, 整个统计时间段呈现显著上升的变化趋势, 线性拟合的相关系数  $R=0.745$ , 斜率  $k$  为 4.54, 呈明显上升规律; 而超标率尽管呈现一定的波动, 但整体仍呈现上升趋势。贝类体内石油类的含量不论是均值含量或是超标率自 2004—2009 年均呈现逐年上升的明显变化趋势, 线性拟合的相关系数  $R$  可达 0.9236,  $k$  为 1.2, 其中超标率最高可达到 40%。

根据上述分析, 渤海近岸海域沉积物和贝类体内石油类的含量和超标率均呈现明显的上升趋势, 而海水变化则不够明显。由于石油类不溶于海水, 绝大部分与海水中形形色色的固相介质如颗粒物和沉积物相结合, 并且通过吸食作用被海洋中的微生物吸收和富集, 因而沉积物和贝类中石油类的含量较高, 逐年累积并且具有很好的稳定性; 但是海水则更多地反应瞬时变化, 因此海水中石油类变化趋势并不明显, 而沉积物和贝类却能很好地指示石油类的污染变化情况。

将 2009 年度海水和沉积物中石油类含量中位值与渤海海域石油类的本底数据进行比较, 渤海海域海水中石油类的本底值为 0.0126mg/L, 沉积物中石油类本底值为 13.4mg/kg, 2009 年渤海近岸海水石油类中位值含量为 0.041mg/L, 为本底值的 3.2 倍, 沉积物中石油类中位值为 90.1mg/kg, 为本底值的 6.7 倍。可以看出渤海海水和沉积物中石油类的含量相对其本底值均呈现不同程度的增加。

### 2.3 主要海湾河口石油类污染变化趋势

采取 Mann-Kendall 统计方法对渤海近岸的 6 个主要海湾河口(辽东湾、北戴河近岸、天津近岸、黄河口、莱州湾和大连近岸)的海水和沉积物中石油类的变化趋势进行分析, 目的是在全渤海近岸石油类变化趋势分析的基础上对各主要海湾河口进行深度分析。相对于全渤海而言, 各个海湾河口区域范围较小, 湾内的海洋物理性质和化学性质有较好的相似性, 并且受到的陆源和海源污染也较为接近, 因此以区域每年的石油含量中位值为基础数据, 利用 Mann-Kendall 统计方法分析变化趋势, 将得到更为理想的效果。但是考虑到各海湾河口覆盖范围较小, 站位数量相对较少, 其中贝类均低于 6 个站位, 因此该部分仅分析沉积物和水质样品。分析结果见表 2。

表 2 中, 自 1997—2008 年渤海海域辽东湾、北戴河、莱州湾和大连近岸海水中石油类含量均未呈现明显的变化趋势, 其他两个海域由于数据不全, 无法

表 2 主要海湾河口海水和沉积物中石油类变化趋势  
Man-Kendall 检验结果

Tab.2 Man-Kendall analysis of petroleum hydrocarbon concentration in sea water and sediment in key areas

介质	海域	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>N</i>	趋势
海水	辽东湾	12	0.4507	12	无
	北戴河近岸	-3	0.8763	11	无
	天津近岸	-11	0.4363	11	无
	黄河口	—	—	—	—
	莱州湾	—	—	—	—
	大连渤海近岸	-9	0.2420	10	无
沉积物	辽东湾	25	0.0140	10	显著上升
	北戴河近岸	7	0.03000	10	无
	天津近岸	17	0.0780	10	上升
	黄河口	23	0.0868	11	上升
	莱州湾	29	0.0046	10	显著上升
	大连渤海近岸	12	0.0890	8	上升

*S*: 水质序列值相比较的结果之和; *P*: 显著性水平; *N*: 时间序列长度

进行检验, 这与全渤海近岸海域水质变化趋势的评价结果相一致。对于沉积物, 5 个主要海湾河口均呈现显著上升或者上升的变化趋势, 其中辽东湾和莱州湾沉积物中石油类呈现显著上升的变化趋势, 而天津近岸、黄河口和大连近岸沉积物中的石油类则呈现上升趋势, 北戴河区域变化趋势不明显。考虑到辽东湾至大连近岸石油类污染情况较重(国家海洋局, 2007—2010), 并且呈现逐年上升的变化趋势, 因此需要引起有关部门的重视。

### 3 输入来源

渤海石油类排入海的来源主要由陆源和海源两部分组成。依据国家环保总局和国家海洋局的调查数据可知, 21 世纪初渤海海域由陆源(排污口和河流)和海源(渔船、油气平台)排入渤海的石油类的总量(王修林, 2006)由高到低依次为: 河流、排污口、渔船和油气平台。其中陆源排放量是渤海油污染的主要来源, 所占比例为 84%。对于陆源排放而言, 河流所占比例高于排污口, 可达 67%。海洋溢油导致的石油污染具有较大随机性, 因此未做统计。

考虑到该统计数据是 2000 年前后的统计结果, 因此本研究将 2009 年国家海洋局在环境质量公报以及渤海专项中的调查结果也进行了分析, 以期给出

近期石油排放来源的结果。通过对比发现, 河流和排污口排放的石油类总量的数据与 21 世纪初大致相当, 渔船排放量估算值高于 21 世纪初的调查结果, 分析原因尽管渤海实行了铅封规定, 但是近年来渤海渔船的数量已从 2000 年的 3 万艘左右增至 2009 年的 7.7 万艘(农业部渔业局, 2009), 因此渔船排放的石油类的量相对较大。另外油气平台排放石油类的数据远小于 21 世纪初的调查结果, 我国自 2008 年起执行《海洋石油勘探开发污染物排放浓度限值》(GB4914-2008), 之前一直执行《海洋石油开发工业含油污水排放标准》(GB4914-85), 前者对石油类污染物排入海量的规定比后者要严格的多, 不仅规定了钻井液和钻屑的排放限值, 而且还明确规定海上钻井设施的机舱、机房和甲板含油污水, 在渤海禁止排放, 全部实施铅封。由上述分析可知, 陆源排放石油类的量保持相当, 而海源则是以渔船的排放量有所上升, 而油气平台的排放量大幅度降低, 陆源和海源的比例大约为 78%和 22%, 与之前的统计结果接近。

综上, 对渤海石油来源分析的结果表明, 陆源排放石油的总量要远高于船舶等海上来源, 并且陆源以河流排放的总量最大, 海源近年来则以渔船排放的石油总量最大。并且渔船属于线源排放, 因此其污染面更广, 治理和清淤都存在较大的困难, 因此也应引起相关部门的注意。

### 4 结论和对策建议

综上所述, 我国渤海近岸海域沉积物和贝类体内石油类的含量和超标率自 21 世纪初至今呈现明显的上升趋势, 需要引起相关部门的重视; 但是水中石油类含量变化趋势不明显, 这是由于石油类不易滞留于水相中, 而是更倾向与沉积物结合或者富集于贝类体内, 因此水中石油类含量更主要反映的是瞬时情况。环渤海的辽东湾、天津近岸、黄河口、莱州湾和大连近岸沉积物中的石油类均呈现显著上升或者上升的变化趋势, 海水仍无明显变化。对渤海石油输入来源分析表明, 陆源排污尤其是河流仍然是海洋中石油类最直接和最主要的来源, 应该实现陆海统筹, 实行总量控制, 缩减排放量。另外值得注意的是, 渔船排放石油类的量也占有较大的比重, 并且渔船属于线源排放, 而非陆源排放主要集中于河口和排污口邻近海域, 因此其污染面更广, 治理和清淤都会带来较大的困难, 因此渔船的排放量不容小觑。

## 参 考 文 献

- 马继臻, 袁骥, 蒋玫等, 2007. 长江口及其临近水域油污分布特征及其评价. *海洋渔业*, 29(3): 251—256
- 王修林, 李国强, 2006. 渤海主要化学污染物海洋环境容量. 北京: 科学出版社, 15—16, 35—36
- 农业部渔业局, 2009. 中国渔业年鉴. 北京: 中国农业出版社, 217—218
- 杨广杏, 万军明, 麦志勤等, 1995. 鱼类石油烃污染剖析. *环境与开发*, 10: 25—26
- 张文浩, 王江涛, 谭丽菊, 2010. 山东半岛南部近海海水及动物石油烃污染状况. *海洋环境科学*, 29(3): 378—381
- 国家海洋局, 2007—2010. 中国海洋环境质量公报.
- 胡国华, 唐忠旺, 肖翔群, 2004. 季节性 Kendall 检验及其在三门峡水库水质趋势分析中的应用. *地理与地理信息科学*, 20(5): 86—88
- OSPAR Commission, 2005. Assessment of trends in atmospheric concentration and deposition of hazardous pollutants to the OSPAR maritime area—Evaluation of the CAMP network. OSPAR Publication, London, UK: 234
- Connell D W, 1995. Prediction of bioconcentration and related lethal and sub lethal effects with aquatic organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 31(4): 201—205
- Gomez-Gutierrez A, Garnacho E, Bayona J M *et al*, 2007. Assessment of the Mediterranean sediments contaminations by persistent organic pollutants. *Environmental Pollution*, 148(2): 396—408
- Belle G, Hughes J P, 1984. Nonparametric tests for trend in water quality. *Water Resources Research*, 20(1): 127—136
- Peterson C H, Rice S D, Short J W *et al*, 2003. Long-Term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill. *Science*, 302(5653): 2082—2086

## CONTAMINATION BY PETROLEUM HYDROCARBON IN COASTAL WATERS OF BOHAI BAY

LIU Liang, WANG Ju-Ying, HU Ying-Ying, HUO Cheng, WANG Li-Jun, YANG Zheng-Xian  
(National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China)

**Abstract** Using marine environmental monitoring data, contamination of petroleum hydrocarbon in sea water, sediment, and shellfish in Bohai Sea coastal sea areas was assessed and their sources analyzed with Mann-Kendall statistic method. Results show significant increases in petroleum hydrocarbon content in sediment and shellfish, which had been exceeded the national benchmark several years ago. However, in the sea water, the content was unstable and instantaneous as petroleum hydrocarbon tends to accumulate in sediments or organisms. Therefore, sediment and the organism recorded the variation status of the contamination in a marine environment. Man-Kendall analysis results reveal that the median concentration of petroleum hydrocarbon in sediments of the Liaodong Bay, Bohai Bay, Huanghe (Yellow) River estuary, Laizhou Bay, and Dalian coastal marine area presented a rising trend that sometimes significant, but not in sea water. Land-shed pollutants, particularly those from rivers were the most direct and responsible source of the pollution in these maritime environments. Therefore, good management shall be coordinated for effective controlling the pollution sources. In addition, discharges of petroleum hydrocarbon from fishing boats and facilities have been rising alarmingly in recent years termed as line-source pollution and are difficult to deal with, which calls for strong regulations by local governments.

**Key words** petroleum hydrocarbon; sea water; sediments; shellfish; trends; sources