

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022101805

张桂成, 孙军. 渤海环境污染现状及研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(3): 918-930.

ZHANG Guicheng, SUN Jun. State of environmental pollution in the Bohai Sea, China: A review[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (3): 918-930.

渤海环境污染现状及研究进展*

张桂成^{1,2} 孙 军^{1,2,3} **

(1. 天津科技大学, 印度洋生态系统研究中心, 天津, 300457; 2. 天津科技大学, 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津, 300457; 3. 中国地质大学(武汉) 海洋学院, 武汉, 430074)

摘 要 近十几年来, 在人类活动和全球气候变化多重压力下, 渤海的环境污染越来越严重, 并导致了海水富营养化加剧、赤潮频发、低氧增多等一系列的生态环境灾害, 备受科研工作者的关注. 本文综述了传统污染物(包括营养盐、重金属、有机氯农药、多环芳烃和多氯联苯)和新污染物(包括阻燃剂、抗生素、全氟烷基化合物和微塑料)在渤海中的污染现状及其在海洋生物中的潜在生态风险状况; 同时也介绍了渤海主要的生态环境问题及其特点; 最后结合研究过程中发现的问题提出了几点未来研究的重点方向. 旨在为打赢“十四五”期间渤海重点海域攻坚战提供参考和理论基础.

关键词 渤海, 营养盐, 传统污染物, 新污染物.

State of environmental pollution in the Bohai Sea, China: A review

ZHANG Guicheng^{1,2} SUN Jun^{1,2,3} **

(1. Research Centre for Indian Ocean Ecosystem, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin, 300457, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin, 300457, China; 3. College of Marine Science and Technology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, 430074, China)

Abstract In recent decades, under the multi-pressure from human activities and global climate change, the environmental pollution problems in the Bohai Sea (China) have become more and more serious, resulting in ecological and environmental disasters such as aggravation of seawater eutrophication, increasing frequency and intensity of tides and hypoxia, etc. In this article, the states of traditional pollutants (including nutrients, heavy metals, organochlorine pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls) as well as emerging pollutants (including flame retardants, antibiotics, perfluorinated alkyl substances and microplastics) in the Bohai Sea were reviewed; the characteristics of main eco-environmental problems in the Bohai Sea were introduced; and the focus of future research were indicated. The outcome of this article can lay a solid foundation for winning the tough battle in the key areas of the Bohai Sea during the 14th Five-Year Plan period.

Keywords Bohai Sea, nutrient, traditional pollutants, emerging pollutants.

2022 年 10 月 18 日收稿(Received: October 18, 2022).

* 科技部国家重点研发计划项目(2019YFC1407800), 天津市自然科学基金重点项目(17JCZDJC40000), 天津市 131 创新团队计划项目(20180314)和教育部长江学者计划项目(T2014253)资助.

Supported by the National Key Research and Development Project of China (2019YFC1407800), the Key Project of Natural Science Foundation for Tianjin (17JCZDJC40000), the Tianjin 131 Innovation Team Program (20180314), and the Changjiang Scholar Program of Chinese Ministry of Education (T2014253).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 022-60601116, E-mail: phytoplankton@163.com

近 40 年来,在人类活动和气候变化多重压力下,近海水体富营养化生态风险居高不下,部分海域氮磷营养盐、重金属、多环芳烃等典型“传统”污染物生态风险不确定性加大,阻燃剂、抗生素及其抗性基因、全氟化合物、微塑料、放射性核素等“新”污染物的生态风险呈持续上升趋势,这些污染物长期积累有可能加快近海生态系统健康的退化.渤海是我国唯一的内海,是京津冀协同发展、振兴东北等重大国家战略要地,与黄河流域生态保护与高质量发展陆海相通,是我国重要的生态屏障和经济圈.长期以来,高强度的陆源污染排放和粗放式的海洋资源开发利用,使渤海生态系统严重受损;根据近几十年来渤海生态环境监控,渤海生态系统始终处于“不健康”或“亚健康”的状态,生态环境质量未见根本性好转.本文结合国内外前沿研究,对渤海海域的环境污染状况及其研究进展进行总结和归纳,旨在为打赢“十四五”期间渤海重点海域攻坚战提供参考和理论基础.

1 区域概况(Regional overview)

渤海是我国唯一的半封闭式内海,由辽东湾、渤海湾、莱州湾和渤海中部组成,通过渤海海峡与北黄海相连通,拥有典型的海洋生态系统,比如河口、海湾和湿地.其沿岸有黄河、海河、辽河等 40 多条河流注入.渤海环流主要受潮汐和风应力因素的影响,季风可加快渤海内部与外海的水交换能力,导致渤海水交换能力冬季强、夏季弱^[1];另外,渤海年均海表温度(SST)整体上每 10 年以 0.255 ℃ 速度上升,呈现出东北低西南高的空间分布趋势^[2],其中海湾和渤海中部浅滩升温明显,夏季尤为严重^[3];盐度同样也呈现出上升的趋势,平均年变化率为 0.04 a⁻¹,黄河、海河等河流径流量的减少是导致盐度升高的主要原因^[4].在渤海环境长时间的变化和人类活动日益增强的压力下,渤海已成为我国近岸海域环境问题最突出的海区之一,严重制约了环渤海地区经济社会的可持续发展.

2 渤海主要污染物及其研究进展(State of environmental pollution in the Bohai Sea)

2.1 渤海传统污染物

2.1.1 营养盐

营养盐作为海洋生物生长的必需营养物质,是海洋初级生产过程和食物链的基础.某海域营养盐的浓度大小、比例直接影响着该海域初级生产者的结构、时空分布及其固碳能力,对全球碳循环具有重要的意义.一般来说,营养盐在海洋中是承担着为海洋初级生产者提供营养物质的角色,但在近海尤其是河口、海湾等区域,由于受人类活动影响,营养盐大量的排放造成局部海域短时间内的富营养化,并进一步引起赤潮等生态灾害^[5],成为海洋的污染物质.研究表明,渤海在 20 世纪 60 年代,渤海溶解无机氮(DIN)呈现较低的背景值,而溶解磷酸盐(DIP)和溶解硅酸盐(DSi)呈现较高的背景值;进入 80 年代后,随着环渤海地区经济的发展,DIN 含量整体上呈现出上升的趋势,而 DIP 和 DSi 含量是先下降后上升的趋势^[6-8];21 世纪初至今,随着渤海水质综合治理,营养盐浓度有所降低,尤其是 DSi 和 DIP 降低明显.值得注意的是,DSi 在 20 世纪末开始逐步下降,这主要是由于输入渤海淡水量的减少所导致^[9].与此同时,渤海营养盐结构也发生显著变化,从 60 年代初的低氮磷比(N/P)和高硅氮比(Si/N)逐渐演变成目前的高 N/P 和低 Si/N,渤海海域整体上也从氮限制的状况逐步向磷和硅限制的方向演变^[9-10].

渤海营养盐的时空分布主要受陆地径流、沉积物-水界面交换、大气沉降、地下水扩散以及与外海交换等多种途径的影响.其中研究较多的为陆地径流营养盐通量对渤海生态系统的影响,比如郑丙辉等研究发现,渤海湾 DIN 和 DIP 的历史演变趋势与入海净流量息息相关,两者呈现出显著的正相关性,揭示了渤海湾 DIN、DIP 污染的陆源输入性特点^[10];Li 等^[11]的研究结果也证实了陆地径流输入的重要性,指出输入渤海的 DIN 通量在平水季最高,其次是枯水期和丰水季,而 DIP 最大通量往往发生在丰水季(占 65% 以上),说明 DIP 通量主要是受径流的影响,而 DIN 通量受浓度影响显著;Li 等^[12]通过对 2017 年渤海氮和磷的通量计算,量化了陆地径流、海底淡水排放、大气沉降、沉积物扩散和与黄海交换的相对贡献,发现陆源氮输入所占比例最高,而磷输入最多的是泥沙扩散.Liu 等^[13]利用碳-硅收支模型评价了环渤海河流活性硅(RSi = BSi + DSi)入海通量贡献,发现陆地径流输入与沉积物释放是渤海海域 RSi 的主要来源,二者占渤海 RSi 总输入的比例为 80%,并发现自 2002 年(水沙调节的起始年)以来,从黄河到渤海的 RSi 河流输入量增加,导致初级生产力增加 10%.值得注意的是,由于沉积

物中 BSi 的保存效率高于有机碳,而渤海的 DSi 含量一直在下降,因此,渤海已从氮限制生态系统转变为硅限制生态系统^[13-14]。近些年来虽然环渤海区域河流净流量的减少,但是渤海藻华等生态灾害频率和规模却未明显下降,说明其他来源比如沉积物-水界面输入、地下水扩散和大气沉降对渤海营养盐的输入不可忽视。Liu 等^[15]分析了渤海营养盐的收支状况发现沉积物营养盐输入约是河流输入的 2—3 倍,且其 N/P 物质的量比为 155—845,表明浮游植物生长的磷限制可能会加剧。其中氮源释放的形式主要为以离子交换态氮(IEF-N)为主,可为上层水体提供 44.4% 的可利用氮贡献,其次是碳酸盐结合态氮(CF-N)、铁锰氧化态氮(IMOF-N)及有机态和硫化物结合态氮(OSF-N)^[16]。Zhao 等^[17]通过对渤海湾一年多的数据模拟同样得出,沉积物-水界面的新生氮对浮游生态系统氮的贡献率为 17.2%—56.0%,平均贡献率为 41.4%,说明沉积物-水界面的物质交换对渤海湾海洋生态系统有着非常重要的作用。另外,李梦露^[18]通过研究环渤海河流-黄河口-渤海体系水体磷的收支发现,2017—2020 年环渤海河流向海输送的总磷通量在 26.4×10^8 — $45.0 \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$ 之间,主要以颗粒态磷的向海输送为主,占比约 88.6%;结果还显示河流的入海输送(占总来源的 89.4%)小于沉积物的埋藏(占总支出的 95.9%),导致外部磷的输入不足以支撑渤海初级生产对磷的消耗,说明渤海水体内部磷的高效周转或者其他来源可能是维持上层水体初级生产的重要营养物质来源。同样,Liu 等^[19]通过分析渤海湾流域、河口和近海的上覆水体和沉积物的富营养化状况、理化性质和细菌等参数证实了这一观点,即随着细菌丰度的增加,上覆水体中磷含量增加,沉积物中活性磷含量降低,这一发现表明细菌行为增加了沉积物中磷的释放;此外,沉积物中的有机物和总氮对细菌群落的多样性和代谢有积极作用,进而促进沉积物中磷的释放。除了河流陆地径流和沉积物-水界面营养盐输入外,大气沉降和地下水扩散也是陆源物质向海洋输送的重要通道,比如 Shou 等^[20]通过构建渤海生态动力学模式,结合营养盐陆地径流输入、大气沉降和沉积物-水界面交换过程发现,大气氮沉降对渤海生态水质影响非常显著,其输入的 DIN 与径流输入相当;在莱州湾、辽东湾和中部海域,大气氮沉降输入通量对各自海域 DIN 的相对贡献率分别为 49%、37% 和 44%,而在径流输入最少的渤海湾,这一比例高达约 85%,说明大气氮沉降对渤海海域营养盐的贡献非常大,且对生态环境产生的影响效应也非常显著^[20-21]。而海底地下水排泄(SGD)可能是最大的黑马,Wang 等^[22]通过利用改进的²²³Ra 和²²⁸Ra 同位素方法,得到渤海湾 SGD 输入的营养盐通量 DIN 为 $(0.61—8.66) \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$,DIP 为 $(0.11—5.04) \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$,以及 DSi 为 $(4.07—13.70) \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$;通过比较发现,SGD 输入的营养盐通量比河流、沉积物和大气沉降输入通量大 1—3 个数量级,表明 SGD 是渤海湾水体中营养盐的主要来源。因此,准确评估不同来源的营养盐通量是制定合理的渤海氮磷污染物减排措施的前提。

2.1.2 重金属

渤海作为我国重要的渔区,一直受到重金属的污染,对海产品安全和人类健康构成巨大风险。但研究发现,渤海水体、沉积物和生物体中的重金属浓度整体情况似乎没有那么严重,近些年来也没有太多增加,甚至有所下降;然而令人担忧的是,渤海河口和海湾中重金属(Cd、As、Cr、Pb、Zn、Cu 等)的浓度相对较高^[23];空间分布总体呈现出河口以及近岸高,向中心海域降低的趋势^[24]。相对于沉积物,水体中重金属的研究相对较少,目前研究结果表明,受人类活动影响,渤海湾水体中 As、Cr、Pb 和 Zn 的浓度最高,而辽东湾 Cd 和 Cu 的浓度最高。值得注意的是,溶解态 Hg 不仅在辽东湾、渤海湾和莱州湾近岸海域浓度高外,还表现出了渤海中部富集的特征^[25]。大量文献对沉积物中重金属进行了研究,Zhu 等^[26]通过对高分辨率的渤海表层沉积物样品(404 个)进行分析得出,Zn 含量最高,Hg 含量最低;但根据重金属潜在风险指数和地质堆积指数指出,渤海重金属潜在生态风险大小依次为 Cd>Hg>As>Cu>Pb>Ni>Cr>Zn,其中 Cd 具有较高的生态风险,主要分布在辽东湾、渤海湾北部和东南部以及莱州湾西北部;Hg 具有中等的生态风险,分布在整个渤海地区;其他重金属具有轻微的潜在生态风险;并通过分析重金属的富集因子得出,人类活动对 Cd 影响最大(均值为 2.86),其次为 Hg、Cu、Pb 和 As(均值在 1—2 之间),而对 Ni、Cr 和 Zn 影响较小(均值小于 1)。同样的,Wang 等^[27]通过高分辨率的样品得出类似的结论,同时指出 As 和 Cd 可能主要来自人为来源,虽然河流输入的影响减小,但 SGD 可能是长期被忽视的一个重金属重要来源。其他相关研究也基本上同样得出类似的结论,不一赘述了^[28-34]。

渤海重金属来源是目前研究的一个难点和热点. 研究发现, 渤海海洋中重金属主要来源于陆地径流, 其他来源较少^[23]. 但近些年来受人类活动影响, 大气沉降也是重金属的一个重要来源. 张国忠等^[35]通过分析渤海湾 1 年的大气沉降指出, 多数金属元素的沉降通量在夏季最高, 春秋季节较低, 其中 Cd、Ag、Se 和 Sb 等元素属于高度富集; 渤海湾沉降样品中金属元素的主要来源依次为工业 (33.1%)、航运 (28.2%)、扬尘 (25.9%) 和燃煤 (12.8%), 航运排放对大气 Sb、Cd 和 Mo 沉降具有显著贡献. Liang 等^[36]通过对环渤海 12 个大气、76 个沉积物和 109 个水样重金属模拟分析得出, 大气沉降是 Pb 进入渤海和北黄海的主要途径, 而陆地径流输入则是 Cr、Cu、Zn、Cd 和 As 进入海洋的主要途径; 对渤海进行 1 年、10 年和 100 年的数值模拟表明, 渤海北部的辽东湾是重金属的汇区, 渤海西部和南部的渤海湾和莱州湾是源区, 渤海中部和北黄海是大多数重金属的过渡区. 另外, 除了陆地径流、大气沉降来源外, 海底地下水排泄 (SGD) 也很可能是另一个重要的来源. Wang 等^[37]通过镭同位素 (^{223}Ra 和 ^{228}Ra) 的质量平衡模型估算渤海湾重金属通量, 得到渤海湾海底地下水排泄输入的重金属通量最大是 $\text{Fe}(0.17\text{—}5.84)\times 10^7 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$, 其次为 $\text{Mn}(1.15\text{—}4.70)\times 10^7 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$, Zn 为 $(5.59\text{—}10.2)\times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$, Cr 为 $(1.37\text{—}7.26)\times 10^4 \text{ mol}\cdot\text{d}^{-1}$. SGD 输入的重金属通量比陆地径流输入的重金属通量大 1—2 个数量级, 通过与湾内过剩重金属库存比较, 发现 SGD 是渤海湾水体中 Fe、Mn 和 Zn 的主要来源^[37-38].

2.1.3 持久性污染物

有机氯农药 (OCPs)、多环芳烃 (PAHs)、多氯联苯 (PCBs) 等物质均是环境中普遍存在的传统有机污染物 (POPs), 具有易吸附性、难降解性、生物累积性、长距离迁移性和生物毒性等特点, 已在国内外研究中受到极大的关注^[39]. 它们进入环境后, 会在不同环境介质中进行迁移、扩散和转化, 并以不同方式和途径影响人类身体健康和生态环境. 环渤海地区在经济高速发展的同时也产生了这些传统有机污染物的环境污染问题, 其中对沉积物的 POPs 研究最多, 比如刘文新等^[40]利用第 2 次全国海洋污染基线调查数据得出, 渤海表层沉积物中有机氯农药的滴滴涕 (DDTs) 和 PCBs 高值分布在近岸海区, 如秦皇岛近岸、辽东湾近岸和渤海湾近岸海域; 其中 DDTs 浓度有所超标, 暗示该区域上游有 DDTs 的输入; PCBs 含量未超标, 但具有潜在的生态风险^[41]. 而渤海表层沉积物中 PAHs 的组成以苯并蒽、荧蒽和芘为主, 空间分布上含量大小依次为秦皇岛近岸、辽东湾近岸、莱州湾近岸、辽东半岛近岸、外海海区和渤海湾近岸; 其中辽东锦州湾近岸, 以低分子量 (2—3 环) PAHs 为主, 其它海区, 以高分子量 (4—5 环) PAHs 组分占优势; 通过源解析指出在辽东锦州湾近岸、秦皇岛近岸和莱州湾近岸的部分站位, 石油燃烧输入是 PAHs 的主要来源, 其它海区的大部分站位, PAHs 主要来源于燃煤产物. 根据沉积物质量的生态风险标志水平, 秦皇岛港口区和辽东锦州湾近岸具有的较高生态风险^[42-45]. 另外, 在近岸河口沉积物中的多环芳烃浓度显著高于潮滩沉积物, 主要原因是潮滩沉积物环境更有利用 PAHs 的降解^[46]. 另外, 基于区域尺度多介质城乡逸度模型 (BETR-Urban-Rural model) 研究发现, 唐山地区是 PCBs 污染物的高排放区域; 土壤和沉积物中 PCBs 的浓度较大气、水体中浓度高, 海水中的 PCBs 浓度具有近岸高外海低的趋势, 且大气传输为 PCBs 最主要的人海途径^[47]. 总体而言, 在沉积物中, 秦皇岛附近的多环芳烃浓度最高, 而渤海湾东北部的 DDTs 和 PCBs 含量最高^[48]. 根据沉积物积物质量指南, 应该关注上述传统持久性有机物在渤海的生态毒理学风险.

2.2 渤海新污染物

新污染物又称新型污染物或新兴污染物, 相对于传统污染物来说, 新污染物在环境中的存在水平不高, 甚至仅是痕量存在, 具有难降解、持久性、有毒有害等特性, 其性质与 POPs 类似. 目前, 国际上尚未就新污染物的分类达成共识, 通常而言, 卤化阻燃剂 (HFRs)、抗生素、全氟化合物 (PFASs)、微塑料等都属于该范畴.

2.2.1 阻燃剂

卤化阻燃剂 (HFRs) 用于各种商业产品, 如热塑性塑料、电子设备以及建筑产品, 以抑制易燃材料的燃点并减少火焰的蔓延^[49]. 其中多溴二苯醚 (PBDEs) 是典型的溴化阻燃剂 (BFRs), 已被广泛使用超过 30 年^[50], 而有机磷酸酯 (OPEs) 作为溴化阻燃剂的重要替代品, 在世界各地的水生环境中同样广泛存在^[50-52]. 越来越多的证据表明, 这些新型阻燃剂也具有持久性有机污染物的特性, 对生态系统和人类健康构成威胁^[53]. 总的来说, 渤海不同区域水体中 PBDEs 的含量水平变化较大, 以 BDE-209 为主.

BDE-209 在莱州湾及附近海域的浓度较高,在辽东湾和渤海海峡浓度较低,总体上呈由近岸高远岸低,渤海南部高北部低的特点^[53-54],通过分析渤海表层海水和低层大气样品中的 HFRs 发现,大气沉降是渤海 PBDEs 主要的源^[50]。根据逸度比和空气-水-气体交换通量的估算表明,在渤海 OPEs 的两种主要成分(三-(2-氯乙基)磷酸盐(TCEP)和三-(1-氯-2-丙基)磷酸盐(TCPP))的挥发性通量分别占其储存量的 8% 和 29%,而这主要由陆地河流输入造成^[51,55]。HFRs 和 OPEs 的潜在风险评估结果预测在渤海湾均具有较高的生态风险,应对渤海的 HFRs 和 OPEs 进行长期调查和归宿研究^[53,56]。

2.2.2 抗生素及抗性基因

抗生素已被广泛用作治疗人类和牲畜疾病的药物,以及畜牧业中的生长促进剂。然而,抗生素的广泛和不当使用导致了抗生素耐药性的普遍存在,给人类身体和生态健康造成了威胁^[57]。研究发现,海河中发现的抗生素浓度普遍高于渤海湾,且渤海湾抗生素浓度呈现出近岸高外海低的分布趋势,这主要是河流输入的影响^[58-59];同时也发现,在海水养殖的海域也发现了较高的抗生素浓度,说明海水养殖活动是抗生素污染的另一个主要来源^[60-61]。潜在生态风险评估表明,个体靶向抗生素对水生生物的生态风险较低,但抗生素混合物的潜在风险可能高于预期。同时,抗生素残留对细菌的风险评估强调了增加抗生素耐药性的潜力^[62]。抗性基因(ARGs)丰度的分布趋势与抗生素浓度类似,以磺胺类耐药基因的丰度最高,其次是四环素耐药基因和喹诺酮类耐药基因;由于目标基因在沉积物相和水相之间的分布系数大于 1.0,表明 ARGs 倾向于在沉积物中积累^[63];另外,主成分分析和冗余分析表明,不同样品中的 ARGs 丰度没有显著性差异,但沉积物质量对 ARGs 空间分布起重要作用^[57]。虽然抗生素耐药性是一个自然现象,但受人类活动影响,高的 ARGs 多样性和丰度在近岸海洋环境中发现^[64],因此,如何控制 ARGs 在水环境中的广泛传播将是未来的一个挑战。

2.2.3 全氟烷基化合物

大多数全氟烷基物质(PFASs)是新型合成氟化持久性有机污染物,具有防水、防油和防污的特性,被广泛应用于日常生活和工业活动中,如纺织涂料、消防泡沫、不粘锅材料、油漆和化妆品配方^[65-66]。其同样具有传统 POPs 的特点,在环境中持续存在并通过食物链进一步积累,对人类健康产生不利影响^[67]。目前对渤海 PFASs 的研究还相对较少,总体来说,渤海湾 PFASs 呈现出近岸高于湾内、南岸高于湾北,表层高于底层的分布趋势,并以全氟辛酸(PFOA)和短链 PFASs 为主。初步潜在生态风险评估表明,渤海湾常见 PFASs 生态风险较低,其中 PFOA 为中等风险。主成分分析表明,传统氟化工厂的生产过程、消防和新兴电镀行业是 PFASs 的主要来源^[68]。Meng 等^[69]同样发现在莱州湾和辽东湾的 PFASs 也是以 PFOA 占主导地位,分别在河流沉积物、河流土壤、海洋沉积物和海水中占 $38.0\% \pm 20.9\%$ 、 $48.6\% \pm 16.5\%$ 、 $48.5\% \pm 14.0\%$ 和 $66.9\% \pm 15.4\%$,且莱州湾的 PFASs 最高,其次是辽东湾和渤海湾^[69-70]。渤海 PFASs 的风险指数值均 <1 ,表明该区域环境风险较小;然而,由于部分站位的风险指数值接近 1,因此应谨慎对待^[71]。

2.2.4 微塑料

微型塑料(MPs)是一种小于 5 mm 的人为塑料垃圾,在自然环境中随处可见,它们不仅对水生物种构成物理和毒理学威胁,而且还可能通过食用受 MPs 污染的食品对人类健康造成严重后果^[72]。研究发现,环渤海沿海河流沉积物中的 MPs 含量最高,在 $56.7-1795$ 项 $\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,明显高于渤海沉积物($6.24-461.6$ 项 $\cdot\text{kg}^{-1}$),其次是海水中 MPs 丰度为 $0.07-5200$ 项 $\cdot\text{m}^{-3}$,生物体中浮游动物(0.03 项 $\cdot\text{只}^{-1}$)中 MPs 的平均丰度最低,显著低于无脊椎动物(1.39 项 $\cdot\text{只}^{-1}$)和鱼类(2.12 项 $\cdot\text{只}^{-1}$);值得注意的是,不同尺寸拖网/筛网的应用对结果影响显著^[73]。根据质量平衡模型显示,渤海 MPs 主要输入途径是河流输入和大气沉降,而沉积物是它们的主要汇(94%)^[74-75]。初步潜在生态风险评估表明,辽东湾海水具有中等 MPs 生态风险,而渤海其他海湾的风险较小。未来 MPs 对海洋生态系统的生态功能的影响,优先建立常见聚合物毒性数据库,还应进一步研究 MPs 和其他污染物的共同污染^[73]。

除了上述新污染物外,渤海海域新烟碱类杀虫剂^[76]、除草剂^[77]、环甲基硅氧烷^[78-79]、放射性核素^[80]等新污染物也被检测出,同样越来越受到关注和重视。

2.3 渤海污染物在海洋生物中的潜在生态风险评价

渤海作为中国北方重要的渔场,同时也是全国最重要的水产养殖区域,其年平均养殖产量贡献了

全国水产养殖生产总量近一半的产值。因此, 渤海生物体内污染物水平会直接影响到人们的身体健康状况。Liang 等^[81] 通过对渤海海域 31 个贝类、2 种腹足类和 3 种双壳类中的生物重金属积累研究发现, 渤海生物体中存在着普遍的重金属污染问题, 其中 Cd、Cu 和 Zn 污染显著。同样的, Chen 等^[82] 通过对 2006—2016 年从渤海采集的 11 种软体动物 (658 个样本) 中 7 种重金属 (As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn) 浓度的时空变化分析得出, 分别有 41%(Cr)、100%(As)、71%(Cd) 和 18%(Pb) 的软体动物中重金属超标, 表明这些软体动物受到不同程度的重金属污染; 通过聚类进一步分析表明, 牡蛎对 Zn 和 Cu 具有较高的生物累积潜力, 而马桑、文蛤、栉孔扇贝和沙芥分别对 Cr、As、Ni、Cd 和 Pb 具有较高的累积潜力。Liu 等^[83] 通过胃内容物和 ¹⁵N 稳定同位素构建食物网评估了重金属在莱州湾食物网中的营养传递行为, 其结果表明, 随着食物链的增加, Hg 和 Cr 具有生物放大现象, Cd 没有生物放大或生物稀释的趋势, 而 Cu 被显著稀释。在 Cd 和 Hg 含量较低或中等的情况下, 仅在少数地点的水和沉积物中检测到潜在的生态风险, 表明它们在环境中的总体生态风险较低。

多环芳烃和有机氯农药 (OCPs) 作为传统持久性有机物也在渤海海洋生物中检测到, 比如在渤海采集的大多数软体动物样品中检测到了几种高浓度的苯并噻唑 (BTHs) 和苯并三唑 (BTRs), 表明 BTHs/BTRs 具有较高的生物累积潜力; 但主成分分析和风险指数分析结果表明, 软体动物中 BTHs/BTRs 存在共同来源, 其生态风险较小^[84]。同样的, 在软体动物体内也普遍发现了有机氯农药 (OCPs) 的残留, 好消息是其浓度随时间没有显著变化, 与世界其他地区相比, 渤海软体动物的 OCPs 含量处于较低水平^[85]。另外, 赵莹^[86] 通过应用逸度食物网模型和实测值研究了渤海海域多环芳烃在食物网中各个功能群生物体内的浓度, 结果显示, 小型软体动物体内多环芳烃浓度在渤海湾的最高, 而鱼类的多环芳烃浓度值在渤海湾和辽东湾的较高, 表明多环芳烃主要通过水体暴露在生物体内富集, 食物网中营养级的升高对生物放大作用没有影响。结果还表明渤海海域食物网中的多环芳烃处在较低的风险水平, 对生物体威胁不大, 但仍需要持续关注污染动态。

阻燃剂、多氟化合物和抗生素作为新污染物的代表同样也在渤海海域生物体中普遍发现, 例如在渤海采集的 11 种软体动物中都检测到了多溴二苯醚 (PBDEs) 和替代卤化阻燃剂 (AHFRs), 且在全球范围内属于中到高水平; 热图和聚类分析表明 PBDEs 和 AHFRs 积累具有种间差异性^[87]。其中海洋生物中贝类对 PBDEs 具有最强的富集能力而海洋鱼类最弱; 值得注意的是生物样品中以低溴代同系物为主要组分, 而环境介质中以高溴代 (主要为 BDE-209) 为主^[88]。Qi 等^[89] 通过采用物种敏感性分布 (SSD) 参数统计方法, 结合毒性数据的急慢性转换, 拟合了渤海不同物种对 4 种 OPEs 同系物的敏感性分布, 结果显示 4 种 OPEs 同系物在监测期内对渤海生态系统的风险系数和危害指数均远小于 0.1, 可以忽略不计。抗生素相对阻燃剂来说, 污染相对严重, 其在渤海 11 个物种, 190 份软体动物样本中广泛存在, 主要化合物为喹诺酮类, 比磺胺类药物和大环内酯高出 2 个数量级, 其中大连市的喹诺酮症污染较严重, 而北戴河市的红霉素和磺胺吡啶污染更严重^[90], 这主要是水产养殖投喂大量的抗生素的结果。在渤海辽东湾双壳类和鱼类中发现的氯代多氟烷基醚磺酸 (Cl-PFESAs) 以 6:2 Cl-PFESA 为主, 且随着时间呈现出上升的趋势, 从生物累积系数可以看出, 该化合物具有生物累积性和生物放大性^[91], 需要警惕。

3 渤海主要生态环境问题及其特点 (Ecological environmental problems and their characteristics in the Bohai Sea)

随着环渤海地区经济的发展, 化肥使用量和城市污水排放增加了河流的污染, 导致过多的营养盐向渤海海域输送, 造成海域富营养化, 对沿海生态系统造成负面影响, 比如渤海季节性低氧现象和每年的频发的赤潮, 这些表明渤海可能正处于环境退化的关键时期, 给渤海生态系统带来空前的巨大压力。

3.1 低氧

自 20 世纪 80 年代开始, 渤海海表温度整体上逐渐升高, 上混合层厚度变薄, 温跃层变浅, 表底温差增大, 水体层结逐渐增强^[3], 上层溶解氧与下层水体交换降低, 从而导致渤海夏季底层水溶解氧 (DO) 逐步下降。据文献报道, 2015 年 9 月初, 渤海达到历史最低 DO 浓度 ($66 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 接近低氧水平^[92]。Wei 等^[93] 基于 2006 年夏季高精度现场观测以及黄河河口-辽东湾段的长期系列数据研究了渤海海域

缺氧的时空变化和相关的物理驱动机制,结果显示,渤海底层缺氧一般分布在渤海中心浅滩西侧狭长的深水区,形成南(黄河口外海域)、北(秦皇岛附近海域)两个缺氧中心;低氧中心通常呈现出“V”形槽中的底部冷水核,造成这一缺氧格局的原因为分层强度的区域差异性,即渤海中心浅滩弱层结构和反气旋涡旋削弱了南部和北部缺氧区之间的连通性,而潮汐锋为低洼水域缺氧区向外扩展提供了动力条件. Chen 等^[94]通过对渤海低氧区进行现场调查,结合基于三端元水混合模型和溶解有机碳(DIC)的质量平衡及其稳定同位素组成,结果显示,渤海低氧区有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与海洋硅藻有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值非常接近,而与环渤海陆地有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值不同,说明渤海微生物呼吸消耗的几乎所有有机物都是上层海洋浮游植物产生的,另外,沉积物中累积的有机质在夏季的矿化分解也是产生底部低氧和酸化环境的重要原因^[95]. 同样的,李志成等^[96]利用三维物理生态耦合模式(ROMS-CoSiNE)揭示了渤海氧亏损分布年际差异的主要影响因素,结果显示,垂向扩散和生物耗氧分别是底层 DO 浓度变化的主要源和汇,年际差异主要由每年渤海垂向扩散程度不同所引起,垂向扩散较弱的区域,DO 补充少,氧亏损较强;而 DO 垂向扩散程度大小主要受跃层持续时间的影响. 值得注意的是,渤海夏季次表层水中新陈代谢产生的 CO_2 积累导致底层水 pH 值和文石饱和状态降至渤海贝类渔业维持的临界水平($\Omega_{\text{arag}} < 1.5$),这种季节性溶解氧缺乏和 CO_2 酸化的联合胁迫可能改变了渤海底栖生物群落的结构和功能,并对钙化生物造成潜在的严重后果^[92].

3.2 赤潮及生物多样性

渤海是我国除长江口邻近海域和南海近岸海域之外的典型赤潮高发区,通过总结历年来《中国海洋灾害公报》、《北海区海洋灾害公报》和相关文献^[97-100]等报道的渤海海域爆发赤潮事件得出,1)渤海赤潮发生时间集中在 6—8 月份,以小规模赤潮($<1000 \text{ km}^2$)和短持续时间($<5 \text{ d}$)为主;2)渤海赤潮发生最频繁的区域为渤海湾和其他近岸海域;3)夜光藻是引发赤潮发生最多的物种;4)温度和营养盐结构对赤潮爆发及其优势种演替起到关键作用^[101]. 渤海海域频发的赤潮事件严重降低了该海域的生物多样性,打破了生态系统的平衡,对渤海的生态价值造成了影响. 另外,通过比较分析渤海 60 多年来浮游植物调查资料得出,渤海优势种组成出现明显的格局转换,20 世纪以角毛藻和圆筛藻等中心硅藻为主,进入 21 世纪后,具槽帕拉藻、海线藻以及甲藻中的夜光藻和角藻开始形成优势;并随着渤海 N/P 比的持续升高,浮游植物群落结构也由硅藻主导演替到硅、甲藻共同控制的局面^[102-103]. 这与渤海水体富营养化程度密切相关^[104],因此加大渤海海域污染的治理,优化陆源营养盐排放,缓解渤海海域的富营养化,可有效减少渤海赤潮的发生.

4 建议(Suggestions)

渤海是我国唯一的内海,承载着京津冀协同高质量发展的重任,与黄河流域生态保护和高质量发展战略相关区域陆海相通.“十三五”期间,渤海综合治理攻坚战在水质“增优消劣”和生态保护修复等方面取得前所未有的成效,但仍存在局部重点海域污染反弹风险.“十四五”指出,渤海综合治理攻坚战的主攻方向是强化陆海统筹的氮磷污染物联防联控,深化河流-海洋生物生态协同保护,推进海洋环境风险精准防控,建设各具特色的美丽海湾. 因此,建议加强以下内容的研究:

(1)加快海水水质基准的研究进程. 水质基准是制定水质标准、评价水质和进行水质管理的科学依据. 美国从 20 世纪 60 年代就开始水质基准的基础和应用研究的工作,目前美国环境保护署共建立了包括合成有机物、农药、金属等在内的 165 种污染物的基准值,有效地指导了流域水质管理的工作. 相对发达国家而言,我国的水质基准研究工作起步较晚,且现有的研究多集中在淡水系统. 近年来,海水的水质基准研究工作逐步展开^[105-106],但是目前的研究不系统、不全面,更没有相关的标准或者规范. 因此,建立渤海优控污染物的特异性水质基准是实现渤海污染物总量控制的基础和前提.

(2)加强大气和地下水污染的研究. 渤海污染物的来源主要包括陆地径流输入、沉积物-水界面交换、大气沉降、地下水扩散以及与外海交换等多种途径,其通量的大小直接影响渤海海域生态健康的质量. 上述综述发现,大气沉降和地下水扩散可能是渤海营养盐和重金属的重要途径,甚至比陆地径流输入高 1—2 个数量级,因此加强大气和地下水污染物的研究对渤海环境综合治理影响具有重要意义. 另外,海水养殖^[107]和港口污染物排放^[108]也需要加强管理.

(3) 制定基于总磷总氮的评价标准. 海水中氮和磷存在多种形态, 并可以在一定条件下互相转化. 因此, 如果仅仅以 DIP 和 DIN 来表征该海域的水质状况, 就会低估该海域的水环境质量. 因此, 为了更好地制定精准化的减排措施, 迫切需要制定总磷总氮的评价体系^[109].

(4) 加强新污染物对渤海生态环境污染的研究. 环渤海地区作为经济高速发展的北方重要的经济圈, 每年大量的新污染物也同时被排放到环境中去. 目前看来, 大多数新污染物的潜在生态风险较低, 对人类构不成危害, 但是新污染物具有难降解性、生物累积性、长距离迁移性和生物毒性等特点, 因此, 应长时间周期关注新污染物的污染动态及其潜在的生态风险.

(5) 加强近岸海域生态修复和增汇技术的研究. 近岸海域是海洋固碳、储碳的重要场所, 对全球气候变化具有深远的科学意义. 渤海海岸线长, 同时具有众多海湾系统和湿地系统, 但随着近几十年来经济的发展, 渤海海岸线迅速扩张^[110], 每年的季节性低氧和频发的赤潮等灾害, 都对渤海近岸生态系统造成了巨大压力. 因此, 加强近岸包括河口、滨海湿地、海湾等重要场所生态修复技术可为减少生态灾害频率和规模提供科学依据; 另外, 研发将污染物如营养盐变废为宝来提高海洋碳汇能力的技术亦可为“双碳”目标提供技术支持.

参考文献 (References)

- [1] 陶磊, 孙健, 刘海英, 等. 潮汐和季风作用下渤海湾水交换研究 [J]. 水力发电学报, 2020, 39(5): 99-107.
TAO L, SUN J, LIU H Y, et al. Study on water exchange in Bohai Bay under effects of tides and seasonal winds [J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2020, 39(5): 99-107(in Chinese).
- [2] 刘伊格. 渤海和黄海海表温度变化及成因分析 [D]. 南京: 南京大学, 2019.
LIU Y G. Sea surface temperature change and cause analysis in the Bohai Sea and the Yellow Sea [D]. Nanjing: Nanjing University, 2019(in Chinese).
- [3] 郭世安, 张海彦, 魏皓, 等. 2013—2019年渤海夏季高温现象及机制分析 [J]. 海洋与湖沼, 2022, 53(2): 269-277.
GUO S A, ZHANG H Y, WEI H, et al. Summer high temperature phenomenon and its mechanisms in the Bohai Sea from 2013 to 2019 [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2022, 53(2): 269-277(in Chinese).
- [4] 马超, 鞠霞, 吴德星, 等. 黄、渤海断面及海洋站的盐度分布特征与变化趋势 [J]. 海洋科学, 2010, 34(9): 70-75, 81.
MA C, JU X, WU D X, et al. The spatial distribution and temporal evolution of salinity at the sections and observation stations in the Yellow Sea and Bohai Sea [J]. Marine Sciences, 2010, 34(9): 70-75, 81(in Chinese).
- [5] WEI Y Q, CUI H W, HU Q J, et al. Eutrophication status assessment in the Laizhou Bay, Bohai Sea: Further evidence for the ecosystem degradation [J]. Marine Pollution Bulletin, 2022, 181: 113867.
- [6] 蒋红, 崔毅, 陈碧鹃, 等. 渤海近20年来营养盐变化趋势研究 [J]. 海洋水产研究, 2005, 26(6): 61-67.
JIANG H, CUI Y, CHEN B J, et al. The variation trend of nutrient salts in the Bohai Sea [J]. Marine Fisheries Research, 2005, 26(6): 61-67(in Chinese).
- [7] XIN M, WANG B D, XIE L P, et al. Long-term changes in nutrient regimes and their ecological effects in the Bohai Sea, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 146: 562-573.
- [8] 孙培艳. 渤海富营养化变化特征及生态效应分析 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
SUN P Y. Analysis of ultrophication variation characteristic and ecological effect of Bohai Sea [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2007(in Chinese).
- [9] NING X R, LIN C L, SU J L, et al. Long-term environmental changes and the responses of the ecosystems in the Bohai Sea during 1960-1996 [J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2010, 57(11/12): 1079-1091.
- [10] 郑丙辉, 秦延文, 孟伟, 等. 1985—2003年渤海湾水质氮磷生源要素的历史演变趋势分析 [J]. 环境科学, 2007, 28(3): 494-499.
ZHENG B H, QIN Y W, MENG W, et al. Historical evolvement trends of nutrients in waters of Bohai Bay from 1985 to 2003 [J]. Environmental Science, 2007, 28(3): 494-499(in Chinese).
- [11] LI Z R, TIAN C G, SHENG Y Q. Fluxes of chemical oxygen demand and nutrients in coastal rivers and their influence on water quality evolution in the Bohai Sea [J]. Regional Studies in Marine Science, 2022, 52: 102322.
- [12] LI H G, LI X R, XU Z H, et al. Nutrient budgets for the Bohai Sea: Implication for ratio imbalance of nitrogen to phosphorus input under intense human activities [J]. Marine Pollution Bulletin, 2022, 179: 113665.
- [13] LIU J, ZANG J Y, WANG H, et al. Changes in the distribution and preservation of silica in the Bohai Sea due to changing terrestrial inputs [J]. Continental Shelf Research, 2018, 166: 1-9.
- [14] 孙策策. 环渤海河流、湿地和渤海碳与硅组成、输送和收支研究 [D]. 青岛: 自然资源部第一海洋研究所, 2022.

- SUN C C. Composition and transport of carbon and silicon in rivers and wetlands around the Bohai Sea and the budget of silicon and carbon in the Bohai[D]. Qingdao: The First Institute of Oceanography, MNR, 2022(in Chinese).
- [15] SU M L, LING W L, ZHANG Z N. Inventory of nutrients in the Bohai [J]. *Continental Shelf Research*, 2011, 31(16): 1790-1797.
- [16] 李清雪, 梁秀莲, 高亚茹, 等. 渤海湾天津近岸海域沉积物氮赋存形态及其环境意义 [J]. *海洋环境科学*, 2022, 41(3): 378-386.
- LI Q X, LIANG X L, GAO Y R, et al. Nitrogen forms and their environmental significance in the sediments of Tianjin coastal waters, Bohai bay [J]. *Marine Environmental Science*, 2022, 41(3): 378-386(in Chinese).
- [17] ZHAO H P, LI Q X, MU D, et al. Ecosystem contribution by microbial loop in Bohai Bay, China, a numerical study [J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2019, 30: 100718.
- [18] 李梦露. 磷观渤海: 由陆向海磷的输送和收支及其生态环境指示意义[D]. 青岛: 自然资源部第一海洋研究所, 2021.
- LI M L. Insighting into the Bohai Sea from the phosphorus dimension: A study of fluxes and budget of phosphorus from land to sea with implication for the environment change[D]. Qingdao: The First Institute of Oceanography, MNR, 2021(in Chinese).
- [19] LIU J Y, FENG Y, ZHANG Y, et al. Allometric releases of nitrogen and phosphorus from sediments mediated by bacteria determines water eutrophication in coastal river basins of Bohai Bay [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 235: 113426.
- [20] SHOU W W, ZONG H B, DING P X, et al. A modelling approach to assess the effects of atmospheric nitrogen deposition on the marine ecosystem in the Bohai Sea, China [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2018, 208: 36-48.
- [21] ZHENG L W, ZHAI W D. Excess nitrogen in the Bohai and Yellow seas, China: Distribution, trends, and source apportionment [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 794: 148702.
- [22] WANG Q Q, LI H L, ZHANG Y, et al. Submarine groundwater discharge and its implication for nutrient budgets in the western Bohai Bay, China [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2020, 212: 106132.
- [23] GAO X L, ZHOU F X, CHEN C T A. Pollution status of the Bohai Sea: An overview of the environmental quality assessment related trace metals [J]. *Environment International*, 2014, 62: 12-30.
- [24] 郭兰, 吴光红, 商靖敏. 渤海有毒金属污染状况和研究进展 [J]. *海洋环境科学*, 2014, 33(1): 169-176.
- GUO L, WU G H, SHANG J M. State of toxic metals in the Bohai Sea, China: A review [J]. *Marine Environmental Science*, 2014, 33(1): 169-176(in Chinese).
- [25] WANG C Y, WANG X L. Spatial distribution of dissolved Pb, Hg, Cd, Cu and As in the Bohai Sea [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(9): 1061-1066.
- [26] ZHU A M, LIU J H, QIAO S Q, et al. Distribution and assessment of heavy metals in surface sediments from the Bohai Sea of China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 153: 110901.
- [27] WANG X J, FU R L, LI H L, et al. Heavy metal contamination in surface sediments: A comprehensive, large-scale evaluation for the Bohai Sea, China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 113986.
- [28] 段云莹, 裴绍峰, 廖名稳, 等. 渤海莱州湾沉积物REE与重金属污染特征及物源判别 [J]. *海洋地质前沿*, 2021, 37(10): 8-24.
- DUAN Y Y, PEI S F, LIAO M W, et al. Characteristics of REE and heavy metals in the surficial sediments of Laizhou Bay, Bohai Sea and their implications for provenance [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2021, 37(10): 8-24(in Chinese).
- [29] LI L, CUI J J, LIU J H, et al. Extensive study of potential harmful elements (Ag, As, Hg, Sb, and Se) in surface sediments of the Bohai Sea, China: Sources and environmental risks [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219: 432-439.
- [30] DING X G, YE S Y, LAWS E A, et al. The concentration distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments of the Bohai Bay, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 149: 110497.
- [31] 毛天宇, 戴明新, 彭士涛, 等. 近10年渤海湾重金属(Cu, Zn, Pb, Cd, Hg)污染时空变化趋势分析 [J]. *天津大学学报*, 2009, 42(9): 817-825.
- MAO T Y, DAI M X, PENG S T, et al. Temporal-spatial variation trend analysis of heavy metals(Cu, Zn, Pb, Cd, Hg)in Bohai Bay in 10 years [J]. *Journal of Tianjin University*, 2009, 42(9): 817-825(in Chinese).
- [32] WU Z, DONG Y W, LIU R B, et al. Assessment of heavy metal contamination in surface sediments off the Dongying coast, Bohai Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 180: 113826.
- [33] DANG P, GU X, LIN C Y, et al. Distribution, sources, and ecological risks of potentially toxic elements in the Laizhou Bay, Bohai Sea: Under the long-term impact of the Yellow River input [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125429.
- [34] 李龙强, 胡泓, 吕向梨, 等. 渤海中部和黄海北部表层沉积物重金属含量及生态风险评价 [J]. *海洋湖沼通报*, 2020(1): 84-92.
- LI L Q, HU H, LV X L, et al. Contents and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of the central Bohai Sea and the northern Yellow Sea [J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2020(1): 84-92(in Chinese).
- [35] 张国忠, 崔阳, 潘月鹏, 等. 渤海湾大气金属元素沉降和来源解析研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(8): 2708-2716.
- ZHANG G Z, CUI Y, PAN Y P, et al. Deposition fluxes and source apportionment of atmospheric trace metals in the Bohai Bay [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(8): 2708-2716(in Chinese).

- [36] LIANG X X, TIAN C G, ZONG Z, et al. Flux and source-sink relationship of heavy metals and arsenic in the Bohai Sea, China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 1353-1361.
- [37] WANG Q Q, LI H L, ZHANG Y, et al. Evaluations of submarine groundwater discharge and associated heavy metal fluxes in Bohai Bay, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 695: 133873.
- [38] 汪迁迁. 镭氡同位素评估渤海湾海底地下水排泄及其陆源物质输送通量[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
WANG Q Q. Estimating submarine groundwater discharge(SGD) and its associated terrestrial material fluxes into Bohai Bay using Radium and radon isotopes[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2020(in Chinese).
- [39] ZHANG Y Q, JOHNSON A C, SU C, et al. Which persistent organic pollutants in the rivers of the Bohai Region of China represent the greatest risk to the local ecosystem? [J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 11-18.
- [40] HU L M, ZHANG G, ZHENG B H, et al. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of the Bohai Sea, China [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(5): 663-672.
- [41] 刘文新, 陈江麟, 林秀梅, 等. 渤海表层沉积物中DDTs、PCBs及酞酸酯的空间分布特征 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(1): 58-63.
LIU W X, CHEN J L, LIN X M, et al. Spatial distribution characteristics of DDTs, PCBs and phthalates in surface sediments from Bohai Sea, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(1): 58-63(in Chinese).
- [42] 林秀梅, 刘文新, 陈江麟, 等. 渤海表层沉积物中多环芳烃的分布与生态风险评价 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(1): 70-75.
LIN X M, LIU W X, CHEN J L, et al. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Bohai Sea, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(1): 70-75(in Chinese).
- [43] YOON S J, HONG S, KIM S, et al. Large-scale monitoring and ecological risk assessment of persistent toxic substances in riverine, estuarine, and coastal sediments of the Yellow and Bohai Seas [J]. *Environment International*, 2020, 137: 105517.
- [44] 严志宇, 刘慧, 孙冰, 等. 渤海海域表层沉积物中的多环芳烃综述 [J]. *海洋开发与管理*, 2019, 36(10): 27-29.
YAN Z Y, LIU H, SUN B, et al. A summary of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Bohai Sea [J]. *Ocean Development and Management*, 2019, 36(10): 27-29(in Chinese).
- [45] 张文博, 刘宾绪, 江涛, 等. 环渤海渔港沉积物多环芳烃的污染特征和生态风险评价 [J]. *环境化学*, 2022, 41(2): 561-571.
ZHANG W B, LIU B X, JIANG T, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from fishing ports along the coast of Bohai Sea [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(2): 561-571(in Chinese).
- [46] XU Y C, LIU T T, ZHU X F, et al. Quantitative analysis of genetic associations in the biodegradative pathway of PAHs in wetland sediments of the Bohai coast region [J]. *Chemosphere*, 2019, 218: 282-291.
- [47] 张毅. 黄渤海滨海带多氯联苯的多介质归趋模拟及生态风险评价[D]. 淄博: 山东理工大学, 2020.
ZHANG Y. Multimedia fate modeling and ecological risk assessment of polychlorinated biphenyls in the littoral areas of Bohai Sea and Yellow Sea[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2020(in Chinese).
- [48] MENG J, HONG S, WANG T Y, et al. Traditional and new POPs in environments along the Bohai and Yellow Seas: An overview of China and South Korea [J]. *Chemosphere*, 2017, 169: 503-515.
- [49] de la TORRE A, BARBAS B, SANZ P, et al. Traditional and novel halogenated flame retardants in urban ambient air: Gas-particle partitioning, size distribution and health implications [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 630: 154-163.
- [50] LIU L, ZHEN X M, WANG X M, et al. Legacy and novel halogenated flame retardants in seawater and atmosphere of the Bohai Sea: Spatial trends, seasonal variations, and influencing factors [J]. *Water Research*, 2020, 184: 116117.
- [51] SUN R, WANG X P, TIAN C G, et al. Exploring source footprint of Organophosphate esters in the Bohai Sea, China: Insight from temporal and spatial variabilities in the atmosphere from June 2014 to May 2019 [J]. *Environment International*, 2022, 159: 107044.
- [52] LIAO C Y, KIM U J, KANNAN K. Occurrence and distribution of organophosphate esters in sediment from northern Chinese coastal waters [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 704: 135328.
- [53] 王睿, 林锬, 王江涛, 等. 渤海多溴二苯醚的分布特征及其风险评价 [J]. *海洋科学*, 2021, 45(4): 189-200.
WANG R, LIN K, WANG J T, et al. Distribution and risk assessment of polybrominated diphenyl ethers in the Bohai Sea [J]. *Marine Sciences*, 2021, 45(4): 189-200(in Chinese).
- [54] 林忠胜, 马新东, 张庆华, 等. 环渤海沉积物中多溴联苯醚(PBDEs)的研究 [J]. *海洋环境科学*, 2008, 27(S2): 24-27.
LIN Z S, MA X D, ZHANG Q H, et al. Study on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment surround Bohai Sea [J]. *Marine Environmental Science*, 2008, 27(Sup 2): 24-27(in Chinese).
- [55] WU J H, ZHANG Y F, SONG L, et al. Occurrence and dry deposition of organophosphate esters in atmospheric particles above the Bohai Sea and northern Yellow Sea, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2022, 269: 118831.
- [56] CHEN M Q, GAN Z W, QU B, et al. Temporal and seasonal variation and ecological risk evaluation of flame retardants in seawater and sediments from Bohai Bay near Tianjin, China during 2014 to 2017 [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 874-883.
- [57] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11):

6772-6782.

- [58] 赵富强, 高会, 李瑞婧, 等. 环渤海区域典型河流下游水体中抗生素赋存状况及风险评估 [J]. 中国环境科学, 2022, 42(1): 109-118.
- ZHAO F Q, GAO H, LI R J, et al. Occurrences and risk assessment of antibiotics in water bodies of major rivers in Bohai Rim Basin [J]. China Environmental Science, 2022, 42(1): 109-118(in Chinese).
- [59] ZOU S C, XU W H, ZHANG R J, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(10): 2913-2920.
- [60] DU J, ZHAO H X, WANG Y, et al. Presence and environmental risk assessment of selected antibiotics in coastal water adjacent to mariculture areas in the Bohai Sea [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 177: 117-123.
- [61] LI S, SHI W Z, LIU W, et al. A duodecennial national synthesis of antibiotics in China's major rivers and seas (2005-2016) [J]. Science of The Total Environment, 2018, 615: 906-917.
- [62] ZHANG Y X, LU J, WU J, et al. Occurrence and distribution of antibiotic resistance genes in sediments in a semi-enclosed continental shelf sea [J]. Science of The Total Environment, 2020, 720: 137712.
- [63] LU J, ZHANG Y X, WU J, et al. Occurrence and spatial distribution of antibiotic resistance genes in the Bohai Sea and Yellow Sea areas, China [J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 450-460.
- [64] WU C, ZHANG G C, XU W Z, et al. New estimation of antibiotic resistance genes in sediment along the Haihe River and Bohai Bay in China: A comparison between single and successive DNA extraction methods [J]. Frontiers in Microbiology, 2021, 12: 705724.
- [65] SUNDERLAND E M, HU X C, DASSUNCAO C, et al. A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects [J]. Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology, 2019, 29(2): 131-147.
- [66] PAUL A G, JONES K C, SWEETMAN A J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(2): 386-392.
- [67] MOODY C A, FIELD J A. Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(18): 3864-3870.
- [68] LIN K, HAN T Z, WANG R, et al. Spatiotemporal distribution, ecological risk assessment and source analysis of legacy and emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Bohai Bay, China [J]. Chemosphere, 2022, 300: 134378.
- [69] MENG L Y, SONG B Y, ZHONG H F, et al. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Bohai Sea and its inflow rivers [J]. Environment International, 2021, 156: 106735.
- [70] CHEN H, HAN J B, ZHANG C, et al. Occurrence and seasonal variations of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) including fluorinated alternatives in rivers, drain outlets and the receiving Bohai Sea of China [J]. Environmental Pollution, 2017, 231: 1223-1231.
- [71] 杨洪法. 环黄渤海地区水体全氟化合物空间分布特征和生态风险[D]. 昆明: 云南大学, 2020.
- YANG H F. Spatial characteristics and ecological risk assessment of PFASs in water around the coastal area of Bohai and Yellow Seas[D]. Kunming: Yunnan University, 2020(in Chinese).
- [72] ROCHMAN C M. Microplastics research-from sink to source [J]. Science, 2018, 360(6384): 28-29.
- [73] GU X, LIU S S, LI Y, et al. A review of sources, status, and risks of microplastics in the largest semi-enclosed sea of China, the Bohai Sea [J]. Chemosphere, 2022, 306: 135564.
- [74] ZHANG M Y, LIN Y, BOOTH A M, et al. Fate, source and mass budget of sedimentary microplastics in the Bohai Sea and the Yellow Sea [J]. Environmental Pollution, 2022, 294: 118640.
- [75] WU N, ZHANG Y, LI W J, et al. Co-effects of biofouling and inorganic matters increased the density of environmental microplastics in the sediments of Bohai Bay coast [J]. Science of The Total Environment, 2020, 717: 134431.
- [76] NAUMANN T, BENTO C P M, WITTMANN A, et al. Occurrence and ecological risk assessment of neonicotinoids and related insecticides in the Bohai Sea and its surrounding rivers, China [J]. Water Research, 2022, 209: 117912.
- [77] YANG L Q, LI H M, ZHANG Y Y, et al. Environmental risk assessment of triazine herbicides in the Bohai Sea and the Yellow Sea and their toxicity to phytoplankton at environmental concentrations [J]. Environment International, 2019, 133: 105175.
- [78] ZHI L Q, XU L, HE X D, et al. Distribution of methylsiloxanes in benthic mollusks from the Chinese Bohai Sea [J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 76: 199-207.
- [79] LIU N N, ZHAO X S, XU L, et al. Temporal and spatial variation, input fluxes and risk assessment of cyclic methylsiloxanes in Rivers-Bohai Sea System [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 231: 113169.
- [80] 杜金秋, 王震, 林武辉, 等. 渤海沉积物中放射性核素分布及其对沉积环境变化的响应 [J]. 地球科学, 2021, 46(12): 4503-4516.
- DU J Q, WANG Z, LIN W H, et al. Distribution of radionuclides in sediments of Bohai Sea and their response to changes in sedimentary environment [J]. Earth Science, 2021, 46(12): 4503-4516(in Chinese).

- [81] LIANG L N, HE B, JIANG G B, et al. Evaluation of mollusks as biomonitors to investigate heavy metal contaminations along the Chinese Bohai Sea [J]. *Science of The Total Environment*, 2004, 324(1/2/3): 105-113.
- [82] CHEN L F, CAI X Y, CAO M X, et al. Long-term investigation of heavy metal variations in mollusks along the Chinese Bohai Sea [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 236: 113443.
- [83] LIU J H, CAO L, DOU S Z. Trophic transfer, biomagnification and risk assessments of four common heavy metals in the food web of Laizhou Bay, the Bohai Sea [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 670: 508-522.
- [84] JIA J B, ZHU Q Q, LIU N, et al. Occurrence of and human exposure to benzothiazoles and benzotriazoles in mollusks in the Bohai Sea, China [J]. *Environment International*, 2019, 130: 104925.
- [85] WANG Y W, YANG R Q, JIANG G B. Investigation of organochlorine pesticides (OCPs) in mollusks collected from coastal sites along the Chinese Bohai Sea from 2002 to 2004 [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 146(1): 100-106.
- [86] 赵莹. 基于食物网生物累积模型的渤海海域多环芳烃生态风险评估[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2021.
ZHAO Y. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in Bohai Sea based on food web bioaccumulation model[D]. Shenyang: Liaoning University, 2021(in Chinese).
- [87] FU L F, PEI J, ZHANG Y Y, et al. Polybrominated diphenyl ethers and alternative halogenated flame retardants in mollusks from the Chinese Bohai Sea: Levels and interspecific differences [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 142: 551-558.
- [88] 陈晓冉, 陈燕珍, 屠建波, 等. 渤海湾天津近岸典型海域PBDEs污染状况及分布规律研究 [J]. *海洋环境科学*, 2020, 39(3): 413-418.
CHEN X R, CHEN Y Z, TU J B, et al. Pollution survey and distribution characteristics research of PBDEs in Tianjin typical coastal sea areas of Bohai Bay [J]. *Marine Environmental Science*, 2020, 39(3): 413-418(in Chinese).
- [89] QI Y J, YAO Z W, MA X D, et al. Ecological risk assessment for organophosphate esters in the surface water from the Bohai Sea of China using multimodal species sensitivity distributions [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 820: 153172.
- [90] LI W H. Investigation of antibiotics in mollusks from coastal waters in the Bohai Sea of China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 162: 56-62.
- [91] CHEN H, HAN J B, CHENG J Y, et al. Distribution, bioaccumulation and trophic transfer of chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acids in the marine food web of Bohai, China [J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex:1987)*, 2018, 241: 504-510.
- [92] ZHAI W D, ZHAO H D, SU J L, et al. Emergence of summertime hypoxia and concurrent carbonate mineral suppression in the central Bohai Sea, China [J]. *Journal of Geophysical Research:Biogeosciences*, 2019, 124(9): 2768-2785.
- [93] WEI Q S, WANG B D, YAO Q Z, et al. Spatiotemporal variations in the summer hypoxia in the Bohai Sea (China) and controlling mechanisms [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 138: 125-134.
- [94] CHEN Z Y, ZHAI W D, YANG S, et al. Exploring origin of oxygen-consuming organic matter in a newly developed quasi-hypoxic coastal ocean, the Bohai Sea (China): A stable carbon isotope perspective [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 837: 155847.
- [95] 张华, 李艳芳, 唐诚, 等. 渤海底层低氧区的空间特征与形成机制 [J]. *科学通报*, 2016, 61(14): 1612-1620.
ZHANG H, LI Y F, TANG C, et al. Spatial characteristics and formation mechanisms of bottom hypoxia zone in the Bohai Sea during summer [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2016, 61(14): 1612-1620(in Chinese).
- [96] 李志成, 魏皓, 张海彦, 等. 渤海夏季底层氧亏损分布的年际差异分析 [J]. *海洋与湖沼*, 2021, 52(3): 601-613.
LI Z C, WEI H, ZHANG H Y, et al. The interannual difference in summer bottom oxygen deficiency in Bohai Sea [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2021, 52(3): 601-613(in Chinese).
- [97] 陈楠生, 黄海龙. 中国海洋浮游植物和赤潮物种的生物多样性研究进展(一): 渤海 [J]. *海洋与湖沼*, 2021, 52(2): 346-395.
CHEN N S, HUANG H L. Advances in the study of biodiversity of phytoplankton and red tide species in China(I): The Bohai Sea [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2021, 52(2): 346-395(in Chinese).
- [98] 窦勇, 尚金沛, 邵蓬, 等. 2000—2016年渤海赤潮发生规律及影响因素研究 [J]. *水生态学杂志*, 2020, 41(6): 141-148.
DOU Y, SHANG J P, SHAO P, et al. Frequency of red tides in Bohai Sea and the influence of environmental factors(2000-2016) [J]. *Journal of Hydroecology*, 2020, 41(6): 141-148(in Chinese).
- [99] 王彬, 崔健, 李玲, 等. 渤海湾赤潮特征研究 [J]. *海洋环境科学*, 2021, 40(2): 200-206.
WANG B, CUI J, LI L, et al. Characteristics of red tide in the Bohai Bay [J]. *Marine Environmental Science*, 2021, 40(2): 200-206(in Chinese).
- [100] 林凤翔, 卢兴旺, 洛昊, 等. 渤海赤潮的历史、现状及其特点 [J]. *海洋环境科学*, 2008, 27(S2): 1-5.
LIN F G, LU X W, LUO H, et al. History, status and characteristics of red tide in Bohai Sea [J]. *Marine Environmental Science*, 2008, 27(Sup 2): 1-5(in Chinese).
- [101] 林国红, 董月茹, 李克强, 等. 赤潮发生关键控制要素识别研究: 以渤海为例 [J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2017, 47(12): 88-96.
LIN G H, DONG Y R, LI K Q, et al. The method to identify the key control factor of red tide: A case study of Bohai Sea [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2017, 47(12): 88-96(in Chinese).

- [102] 栾青杉, 康元德, 王俊. 渤海浮游植物群落的长期变化(1959—2015) [J]. 渔业科学进展, 2018, 39(4): 9-18.
LUAN Q S, KANG Y D, WANG J. Long-term changes in the phytoplankton community in the Bohai Sea(1959-2015) [J]. Progress in Fishery Sciences, 2018, 39(4): 9-18(in Chinese).
- [103] SONG Y Y, GUO Y Y, LIU H J, et al. Water quality shifts the dominant phytoplankton group from diatoms to dinoflagellates in the coastal ecosystem of the Bohai Bay [J]. Marine Pollution Bulletin, 2022, 183: 114078.
- [104] 张志锋, 贺欣, 张哲, 等. 渤海富营养化现状、机制及其与赤潮的时空耦合性 [J]. 海洋环境科学, 2012, 31(4): 465-468,483.
ZHANG Z F, HE X, ZHANG Z, et al. Eutrophication status, mechanism and its coupling effect with algae blooming in Bohai [J]. Marine Environmental Science, 2012, 31(4): 465-468,483(in Chinese).
- [105] XIE L P, XU H, XIN M, et al. Regime shifts in trophic status and regional nutrient criteria for the Bohai Bay, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2021, 170: 112674.
- [106] LI Y, MU D, WU H Q, et al. Derivation of copper water quality criteria in the Bohai Sea of China considering the effects of multiple environmental factors on copper toxicity [J]. Environmental Pollution, 2022, 308: 119666.
- [107] 张灿, 孟庆辉, 初佳兰, 等. 我国海水养殖状况及渤海养殖治理成效分析 [J]. 海洋环境科学, 2021, 40(6): 887-894.
ZHANG C, MENG Q H, CHU J L, et al. Analysis on the status of mariculture in China and the effectiveness of mariculture management in the Bohai Sea [J]. Marine Environmental Science, 2021, 40(6): 887-894(in Chinese).
- [108] CHEN D S, ZHAO N, LANG J, et al. Contribution of ship emissions to the concentration of PM_{2.5}: A comprehensive study using AIS data and WRF/Chem model in Bohai Rim Region, China [J]. Science of The Total Environment, 2018, 610/611: 1476-1486.
- [109] 于春艳, 朱容娟, 隋伟娜, 等. 渤海与主要国际海湾水环境污染治理成效比较研究 [J]. 海洋环境科学, 2021(6): 843-850,866.
YU C Y, ZHU R J, SUI W N, et al. Comparative study on the effectiveness of water environmental pollution control between Bohai Sea and major international bays [J]. Marine Environmental Science, 2021(6): 843-850,866(in Chinese).
- [110] WANG X G, YAN F, SU F. Changes in coastline and coastal reclamation in the three most developed areas of China, 1980-2018 [J]. Ocean & Coastal Management, 2021, 204: 105542.