

环渤海河流 COD 入海通量及其对渤海海域 COD 总量的贡献

晋春虹^{1,2}, 李兆冉², 盛彦清^{2*} (1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东省海岸带环境工程技术研究中心, 山东 烟台 264003)

摘要: 于 2013 年 8 月~2014 年 10 月, 分季节对环渤海 36 条入海河流进行了 4 次调查采样, 核算其 COD 入海通量, 并评估其对渤海水质的影响。结果表明, 大部分河流都受到了严重污染(COD 为地表 IV 类), 但污染最重的河流并不是 COD 入海通量最大的河流, COD 的最大值和 COD 入海通量的最大值不具有一致性; 环渤海河流排入渤海的 COD_{Cr} 的年入海通量最大(606 万 t), 其次是酸性 COD_{Mn} 的入海通量(62 万 t), 碱性 COD_{Mn} 最小, 为 53 万 t; 环渤海河流在丰水期 COD 的入海通量约占全年的 68%, 其次是平水期(28%), 枯水期最小(4%); 整个渤海海域的碱性 COD_{Mn} 总量为 239 万 t, 其中环渤海河流输入约占 25%。

关键词: 渤海; 沿海河流; COD; 入海通量

中图分类号: X821 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2016)06-1835-08

Influxes of COD in coastal rivers around the Bohai Sea and their contribution for total COD capacity in the Bohai Sea. JIN Chun-hong^{1,2}, LI Zhao-ran², SHENG Yan-qing^{2*} (1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Research Center for Coastal Environment Engineering Technology of Shandong Province, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China). *China Environmental Science*, 2016, 36(6): 1835~1842

Abstract: During August 2013 to October 2014, four seasonal field sampling and investigation were conducted to get the fluxes of COD in 36 coastal rivers around the Bohai Sea, the effects of COD on seawater quality were evaluated as well. The results showed that most rivers have been heavily polluted (COD reached grade IV, National Surface Water Quality Standard). However, the maximum values of COD and flux of COD did not appear in the same river. There was no significant correlation was observed between maximum value of COD and the maximum flux of COD. The annual flux of COD_{Cr} was the highest (606 million tons), followed by the acidic COD_{Mn} (62 million tons), the flux of alkaline COD_{Mn} was the lowest one with 53 million tons. In rainy season, the flux of COD shared 68% of total value, followed by normal water season (28%) and the withered water period (only 4%). Approximately 25% of total COD_{Mn} (239 million tons) in the Bohai Sea was from coastal rivers.

Key words: Bohai Sea; coastal rivers; chemical oxygen demand; fluxes

化学需氧量(COD)通常用来指示水体受污染程度, 是实施排放总量控制的重要指标。测定 COD 时一般依据所用氧化剂的不同, 分为铬法 COD(COD_{Cr})和锰法 COD(COD_{Mn}), 其中 COD_{Mn} 又可根据分析方法划分为酸性和碱性 2 类^[1]。河流径流输入是海洋污染物的重要来源之一, 因此入海河流的水质状况日益受到关注^[2-4]。随着环渤海经济圈的迅速发展, 污染物尤其是耗氧污染物(以 COD 计)随河水径流排入渤海的总量不断

增加^[5-6]。

夏斌^[7]对 2005 年夏季环渤海 16 条主要河流污染物入海通量的研究表明, 污染物入海通量主要受径流量的影响。基于最优排放通量的方法, 可以计算渤海的环境容量和各河流 COD 的分配容量^[8]。郁艸兰等^[9]从水动力交换扩散和化学降解

收稿日期: 2015-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41373100)

* 责任作者, 研究员, yqsheng@yic.ac.cn

两个方面入手,得到了各分区在不同水质标准下 COD 的环境余量.通过对渤海 COD_{Cr} 入海通量的估算,发现渤海 COD_{Cr} 排海总量主要来源于以入海河流为主的陆源排放^[5].利用污染物排海通量估算的方法,得出自 20 世纪 70 年代以来,环渤海 13 城市 COD_{Cr} 排海总量总体上表现出倒 U 形变化趋势^[10].

之前关于渤海污染的研究多集中在一些特定的区域,如海河流域、河北省等^[11-13].并且往往忽视各流域内的小河流,仅采用大的河流来估算流域总污染物的排海量.此外,很多学者往往也只是对 COD_{Mn} 的入海通量进行研究(为了与海洋

COD_{Mn} 对接),但往往数据非常有限,因为绝大部分河流只有 COD_{Cr} 记录,很少研究 COD_{Cr} 的入海通量.而对于河流入海口处的 COD 检测方法本身就存在显著差异^[14],这又加剧了该问题的难度.目前,尚未发现对环渤海河流输入贡献及整个渤海海域 COD 实际总量的核算报道,本文对环渤海主要河流不同季节的 COD 入海通量进行了核算,分析了其对渤海水质污染的贡献,旨在为今后环渤海水环境的综合管理提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况与样品采集

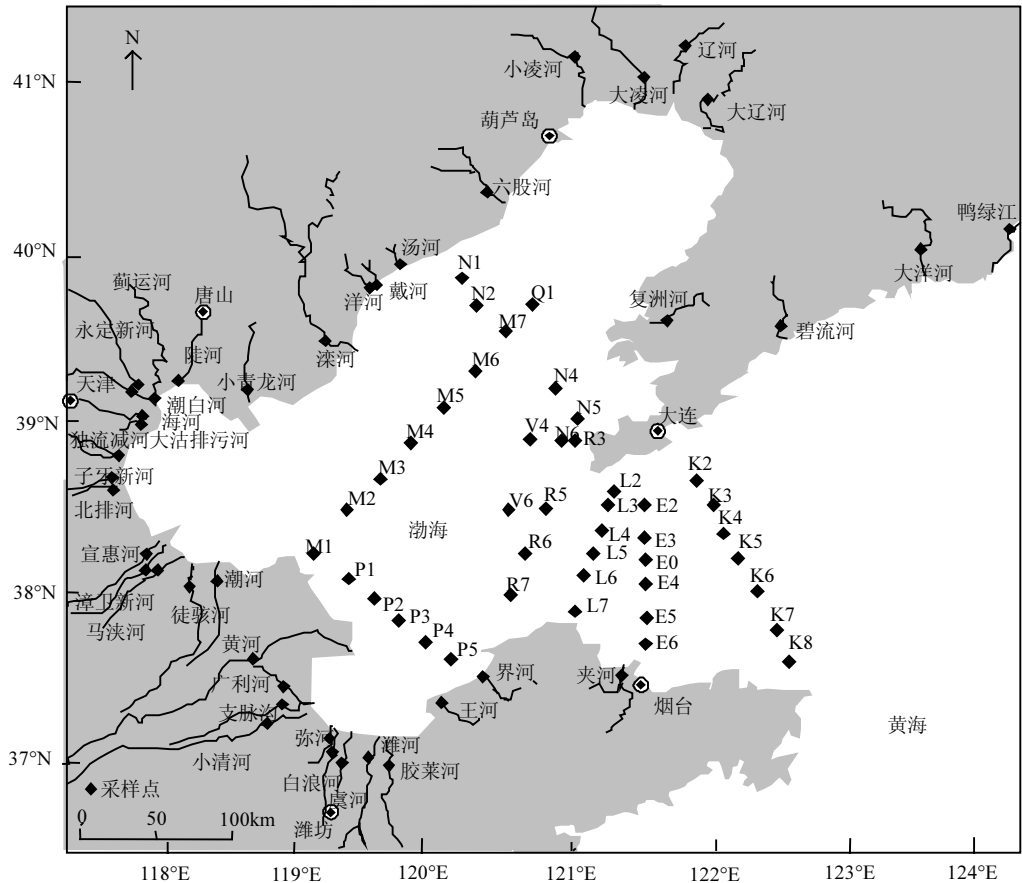


图 1 渤海及渤海周边河流采样点位置示意

Fig.1 Schematic graph of the sampling sites in the Bohai Sea and its peripheral rivers

N,M,P 断面分别为辽东湾,渤海湾,莱州湾采样点;E、L、K、R、V 断面为渤海海峡采样点

渤海是一个半封闭的内海,位于辽东半岛和胶东半岛之间,被辽宁省、河北省、天津市、山东省环抱,仅东部以渤海海峡与黄海相通.渤海大致可分为辽东湾、莱州湾、渤海湾和中央盆地 4

个水域,沿岸有黄河、海河、滦河、辽河等数十条河流汇入.近几十年,人类活动对于渤海的影响日益明显,导致渤海水质恶化、赤潮灾害频繁发生、海洋生态系统失衡、渔业资源严重衰退等海洋生态环境问题.

本研究分别于 2013 年 8 月、2014 年 3 月、8 月和 10 月,按不同季节对环渤海 36 条入海河流进行了 4 次调查采样,分别在每条河流下游入海口处设置采样站位,采样站位均设置于潮间带以上断面,以防止潮汐对 COD 测定的影响.2013 年 12 月,对渤海海域进行了采样,具体站位信息见图 1.采样时,所有的采样设备和容器均在使用前均用纯水冲洗干净,采样方法均按照《水和废水监测分析方法(第 4 版)》^[15]中的相关方法执行.样品采集后立即装入 250mL 聚丙烯小瓶(无顶空),密封并且立即放入冰箱保存.分析前,将所有样品在密封条件下摇匀,其中海水样品的采集根据水深进行分层采集(表、中、底 3 层),最后以其平均值作为测算依据.

1.2 分析方法

样品分析均采用《水和废水监测分析方法(第 4 版)》^[15]中的相关方法,COD_{Cr}的测定采用快速密闭催化消解法,酸性 COD_{Mn}的测定采用高锰酸盐指数酸性法,碱性 COD_{Mn}的测定采用高锰酸盐指数碱性法.

每个样品的测量值采用 3 个平行样的平均值,以保证实验结果的准确性.实验操作按照《水和废水监测分析方法(第 4 版)》^[15]的相关要求进行,在每组实验样品测定前先进行预实验,根据预实验的结果将水样稀释或选用不同浓度的消解液,以提高准确度.

1.3 数据处理

根据北方河流的实际水文特征并结合国家相关公报中关于流域丰、平、枯水期的划分依据^[16-17],本研究将 2~5 月划为枯水期、6~9 月划

为丰水期、10 月~次年 1 月划为平水期.分别以 3 月份、8 月份、10 月份河流的 COD 值作为枯、丰、平水期的 COD 值.由于缺乏环渤海河流丰、平、枯水期的水文数据,结合北方河流的季节分布特征并参照水利部黄河水利委员会公布的《2013 年黄河水资源公报》关于季节性流量的相关数据(黄河为环渤海最大河流,其丰水期流量占全年流量的 55%)^[18],同时由于北方河流多为雨源型河流(以山东半岛为例),因此将汛期水量加权为全年的 60%.同时由于北方河流冬季结冰滞留或部分断流,故将枯水期水量加权为全年的 10%.因此,本文将丰、平、枯水期径流量所占全年径流量的比例定为 6:3:1,即丰、平、枯水期径流量分别占年均径流量的 60%、30%和 10%.河流在丰、平、枯水期的 COD 入海通量可由公式(1)表示:

$$F = \frac{C \cdot Q}{100} \quad (1)$$

式中: F 为各水期 COD 的入海通量,万 t; C 为各水期的 COD 值,mg/L; Q 为各水期的径流量, 10^8 m^3 .

各个水期对渤海的贡献率可由公式(2)表示:

$$a = \frac{F_i}{\sum F_i} \cdot 100\% \quad (2)$$

式中: a 为各个水期对渤海的贡献率,%; F_i 为各个水期的 COD 入海通量,万 t; $\sum F_i$ 为总的 COD 入海通量,万 t.

整个渤海总的碱性 COD_{Mn} 值可由公式(3)或(4)表示:

$$T_1 = \frac{\bar{C} \cdot S \cdot \bar{H}}{100} \quad (3)$$

式中: T_1 为整个渤海碱性 COD_{Mn} 的值,万 t; $\bar{C}$ 为 2013 年 12 月份测定的渤海碱性 COD_{Mn} 的平均值,mg/L; S 为渤海的面积, 10^8 m^2 , S 取 $770 \times 10^8 \text{ m}^2$; $\bar{H}$ 为渤海的平均水深,m, $\bar{H}$ 取 18m.

$$T_2 = \frac{\sum (C_i \cdot S_1 \cdot \bar{H} \cdot \eta_i) + \sum (C_i \cdot S_2 \cdot \bar{H} \cdot \eta_j) + \sum (C_i \cdot S_3 \cdot \bar{H} \cdot \eta_z) + C_1 \cdot S_4 \cdot \bar{H}}{100} \quad (4)$$

式中: T_2 为整个渤海碱性 COD_{Mn} 的值,万 t; C_i 为不同海水水质标准的 COD_{Mn} 的限值,mg/L; $S_1 \sim S_4$ 分别为辽东湾、渤海湾、莱州湾和中央海域的面积,

10^8 m^2 , $S_1 \sim S_4$ 分别取 174.13×10^8 , 123.74×10^8 , 56.85×10^8 , $415.28 \times 10^8 \text{ m}^2$; $\bar{H}$ 为渤海的平均水深,m, $\bar{H}$ 取 18m(渤海整体海底地形地势平坦,平

均水深 18m^[19]); η_i , η_j 和 η_z 分别代表不同水质标准在辽东湾、渤海湾、莱州湾所占的比例,%,数据来自国家环保局和国家海洋局^[20-22].

2 结果与讨论

2.1 环渤海河流 COD 及其入海通量

表 1 环渤海河流不同水期的 COD 值及年径流量

Table 1 The values of COD and annual runoff of the 36rivers around the Bohai Sea during different water periods

水系	河流	COD _{Cr} (mg/L)			COD _{Mn} (mg/L)						年径流量 ^[10,16-17] (10 ⁸ m ³)
					酸性			碱性			
		丰水期	平水期	枯水期	丰水期	平水期	枯水期	丰水期	平水期	枯水期	
辽河	六股河	14.47	32.32	—	2.94	3.52	—	4.04	5.44	—	6.02
	大凌河	246.84	—	—	69.70	—	—	31.28	—	—	19.63
	小凌河	34.1	24.24	—	5.96	6.24	—	7.96	6.64	—	4.03
	辽河	49.28	60.60	23.71	6.14	8.00	10.04	7.85	8.49	11.68	70.97
	复洲河	38.02	24.24	—	5.72	5.65	—	5.33	5.96	—	2.37
	大辽河	38.02	76.76	82.99	6.32	8.39	7.44	4.71	9.65	8.56	46.60
滦河	汤河	17.68	14.54	—	6.61	5.70	—	9.33	8.44	—	0.34
	滦河	16.25	7.90	7.90	3.86	4.24	5.76	3.84	4.64	8.24	29.04
	戴河	47.84	96.96	—	10.10	13.23	—	11.65	12.16	—	0.51
	小青龙河	333.98	—	—	15.43	—	—	7.48	—	—	0.07
海河	徒骇河	24.74	1567.52	—	12.56	26.04	—	11.17	8.24	—	8.97
	马颊河	112.25	32.32	—	13.88	11.45	—	15.16	8.63	—	2.93
	潮河	74.23	—	—	10.84	—	—	11.36	—	—	0.89
	漳卫新河	196.62	60.60	—	14.69	15.45	—	14.93	17.04	—	7.55
	北排河	1416.52	1007.76	—	26.73	25.84	—	15.44	21.44	—	10.03
	子牙新河	367.47	105.04	—	20.96	23.29	—	20.65	21.04	—	3.09
	海河	119.58	113.12	130.42	12.39	13.04	24.24	10.04	11.44	22.96	2.85
	永定新河	103.52	48.48	31.62	12.38	10.75	12.16	12.96	13.44	14.71	0.71
	陡河	72.13	23.71	—	12.57	13.44	—	16.40	15.04	—	13.18
	潮白河	42.34	—	—	8.88	—	—	11.16	—	—	15.00
	蓟运河	99.60	72.72	213.41	8.21	12.04	16.65	9.70	12.56	20.48	15.85
	独流减河	1318.73	218.16	—	18.18	26.04	—	8.82	23.04	—	9.77
	大沽排污河	144.13	207.66	—	20.24	32.24	—	18.18	30.16	—	4.76
	洋河	51.09	8.00	—	11.29	6.35	—	15.28	5.86	—	0.28
	宣惠河	46.19	—	—	12.12	—	—	11.56	—	—	0.44
黄河	黄河	31.77	44.44	1.58	8.51	4.47	4.16	6.97	5.73	4.61	282.50
	弥河	329.92	—	—	10.06	—	—	7.45	—	—	4.23
	潍河	54.44	—	—	5.64	—	—	8.35	—	—	14.46
	虞河	111.24	129.28	—	18.92	22.43	—	22.23	24.08	—	0.05
	界河	62.68	—	—	12.24	—	—	15.48	—	—	2.46
	白浪河	369.24	—	—	17.23	—	—	12.80	—	—	1.22
	王河	65.98	—	—	8.16	—	—	4.02	—	—	0.98
	胶莱河	827.45	1583.68	—	23.80	32.24	—	17.19	26.96	—	2.33
	小清河	46.40	80.00	59.28	8.80	16.79	8.64	11.28	21.84	13.36	8.78
	广利河	65.98	—	—	11.04	—	—	11.04	—	—	2.30
	支脉沟	69.44	68.68	—	10.35	14.67	—	11.80	14.27	—	2.58

注:—表示该水期采样点处河流径流量为0.

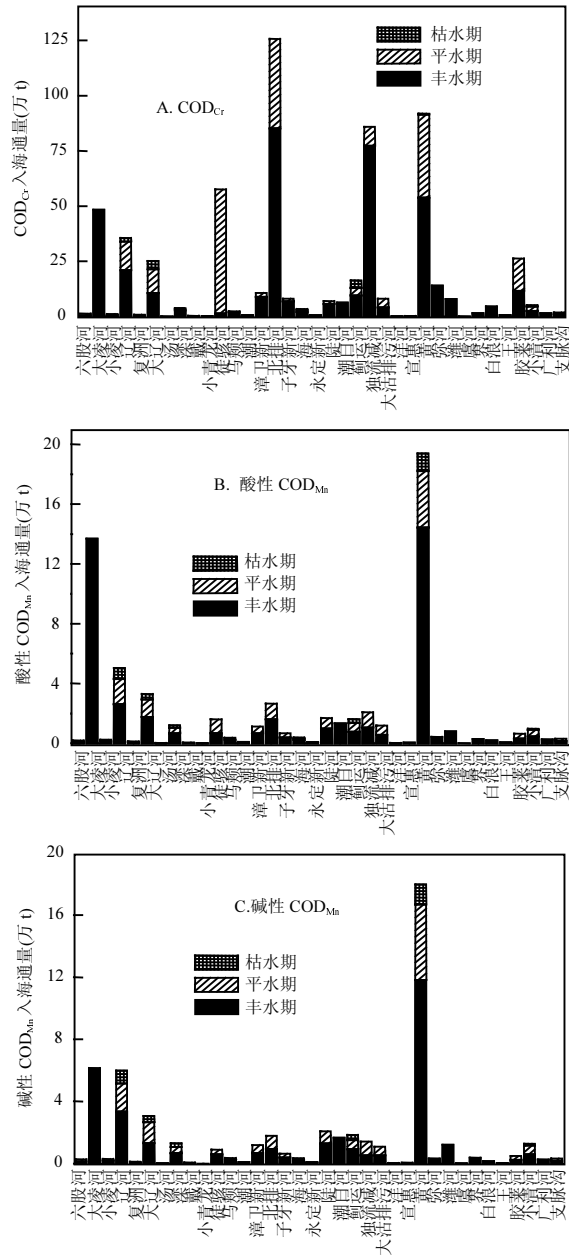


图2 环渤海河流不同水期 COD 的入海通量

Fig.2 The fluxes of COD in seagoing rivers around the Bohai Sea during different water periods

环渤海河流在不同水期的 COD 值、COD 入海通量以及河流的年径流量见表 1 和图 2,环渤海河流在丰、平、枯水期的 COD 值、COD 入海通量不同,在丰水期河流的 COD_{Cr} 值、酸性 COD_{Mn} 值、碱性 COD_{Mn} 值分别为 14~1417mg/L、2~70mg/L、3~32mg/L;COD_{Cr} 的入海通量、酸性

COD_{Mn} 的入海通量、碱性 COD_{Mn} 的入海通量分别为 0~8 万 t、0~14 万 t、0~12 万 t.在平水期河流的 COD_{Cr} 值、酸性 COD_{Mn} 值、碱性 COD_{Mn} 值分别为 7~1584mg/L、3~33mg/L、4~31mg/L;COD_{Cr} 的入海通量、酸性 COD_{Mn} 的入海通量、碱性 COD_{Mn} 的入海通量分别为 0~56 万 t、0~4 万 t、0~5 万 t.在枯水期河流的 COD_{Cr} 值、酸性 COD_{Mn} 值、碱性 COD_{Mn} 值分别为 1~214mg/L、4~25mg/L、4~23mg/L;COD_{Cr} 的入海通量、酸性 COD_{Mn} 的入海通量、碱性 COD_{Mn} 的入海通量分别为 0~4 万 t、0~1 万 t、0~1 万 t.由表 1 可知,环渤海地区大部分河流的 COD_{Cr} 和酸性 COD_{Mn} 的浓度都高于中国地表水水质 IV 标准(COD_{Cr}≤30mg/L,酸性 COD_{Mn}≤10mg/L)^[23].这些河流受到严重的污染,可能和环渤海地区近年来工业化、城市化进程的加快以及人口快速增长有关.这些河流处在陆地向海洋的过渡地带,是陆源污染物进入海洋的主要通道,因此导致该地区的河流污染严重^[24].

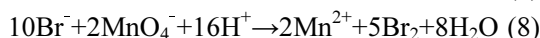
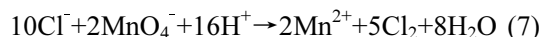
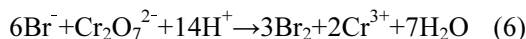
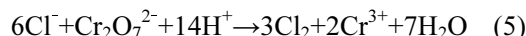
由表 1 和图 2 可知,丰水期 COD_{Cr}、酸性 COD_{Mn}、碱性 COD_{Mn} 的最大值分别出现在北排河(1417mg/L)、大凌河(70mg/L)、大凌河(32mg/L);COD_{Cr}、酸性 COD_{Mn}、碱性 COD_{Mn} 的最大入海通量分别出现在北排河(85 万 t)、黄河(14 万 t)、黄河(12 万 t).平水期 COD_{Cr}、酸性 COD_{Mn}、碱性 COD_{Mn} 的最大值分别出现在胶莱河(1584mg/L)、胶莱河(33mg/L)、大沽排污河(31mg/L);COD_{Cr}、酸性 COD_{Mn}、碱性 COD_{Mn} 的最大入海通量分别出现在徒骇河(56 万 t)、黄河(4 万 t)、黄河(5 万 t).枯水期 COD_{Cr}、酸性 COD_{Mn}、碱性 COD_{Mn} 的最大值分别出现在蓟运河(214mg/L)、海河(25mg/L)、海河(23mg/L);COD_{Cr}、酸性 COD_{Mn}、碱性 COD_{Mn} 的最大入海通量分别出现在大辽河(4 万 t)、黄河(1 万 t)、黄河(1 万 t).上述数据可以看出,COD_{Cr}、酸性 COD_{Mn} 和碱性 COD_{Mn} 3 种测定结果不具有-致性,COD_{Cr} 值大的河流其 COD_{Mn} 值不一定大,这主要是由于它们所采用的氧化剂不同,以及水样中所含的可被氧化的物质不同.如水样中可能含有大量可被酸性重铬酸钾氧化而不能被高锰酸钾氧化的还原物质(包括氯离子等),使得其 COD_{Cr} 值很大,而对

COD_{Mn} 值影响不大, COD 值最大的河流其 COD 入海通量不一定最大, COD 的最大值和 COD 入海通量的最大值并不具有一致性. 这主要是由于 COD 的入海通量不仅受 COD 值的影响, 还受河流年径流量的影响. 在一些河流中, 尽管它们的年径流量很大, 但由于其水质较好 (COD 值小), 其入海通量也较小 (如滦河等). 相反一些河流尽管年径流量很小, 但由于其 COD 值很大, 其对渤海水质的影响也较大 (如白浪河等). 因此在研究环渤海河流对渤海水质的影响时, 有必要系统全面的调查研究每条河流.

2.2 环渤海河流 COD 的季节性排放特征

从图 2 可以看出, 环渤海河流在丰、平、枯水期排入渤海的 COD_{Cr} 的入海通量最大, 其次是酸性 COD_{Mn} 的入海通量, 碱性 COD_{Mn} 的入海通量最小, 这主要和测定不同 COD 的氧化剂的氧化能力有关. 在酸性条件下 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 的条件电极电位为 1.55V, 在酸性和碱性介质中 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 的条件电极电位分别为 1.49, 0.588V^[25]. 因此重铬酸钾的氧化能力最强, 可氧化绝大部分有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物、氯离子、溴离子等; 酸性高锰酸钾次之, 可氧化部分有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物、氯离子、溴离子等; 碱性高锰酸钾氧化能力最弱, 只能氧化水中部分有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等^[26]. 入海河流由于受海水侵袭以及部分海水化工企业 (尤其是卤水化工) 所排放的废水的影响, 导致河水中的氯离子、溴离子浓度很高, 从而影响 COD 的测定^[27]. 因此导致 COD_{Cr} 和酸性 COD_{Mn} 比碱性

COD_{Mn} 值大 [酸性重铬酸钾、酸性高锰酸钾和氯离子、溴离子的反应见公式 (5)~(8)].



由表 1 和图 2 可知, 四大水系对渤海 COD_{Cr} 入海通量的贡献最大的是海河水系, 其次是黄河水系, 滦河水系最小. 而刘娟^[28]从四大流域对渤海 COD_{Cr} 入海通量的贡献比例的年际变化曲线上得出的黄河流域占渤海 COD_{Cr} 入海通量的比例最大, 其次是辽河流域的结论不一致. 这可能是由于近些年海河流域污染严重所致; 本文划分的四大水系和刘娟的四大流域不一致. 由图 2 和图 3 可知, 环渤海河流在丰水期 COD 的入海通量最大 (COD_{Cr} 占 65%, 酸性 COD_{Mn} 占 73%, 碱性 COD_{Mn} 占 66%), 其次是平水期 (COD_{Cr} 占 33%, 酸性 COD_{Mn} 占 23%, 碱性 COD_{Mn} 占 28%), 枯水期最小 (COD_{Cr} 占 2%, 酸性 COD_{Mn} 占 5%, 碱性 COD_{Mn} 占 6%). 这主要是由于丰水期河流的径流量最大 (占全年径流量的 60%), 虽然很多河流丰水期的 COD 浓度比平水期、枯水期小, 但由于丰水期水量大, 因此导致河流在丰水期的 COD 入海通量较大. 这和夏斌^[7]得出的污染物入海通量主要受径流量影响的结论相一致. 很多河流在枯水期的 COD 入海通量为零, 这是由环渤海地区所处的地理位置决定的, 环渤海地区地处中纬度属于温带—暖温带、湿润—半湿润季风气候类型, 春季干旱多风, 降水量少, 导致很多河流在枯水期出现断流^[29].

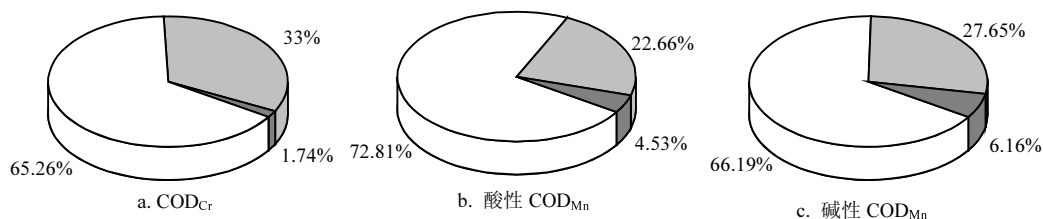


图 3 环渤海河流不同水期 COD 对渤海的贡献率

Fig.3 The contribution rate of seagoing rivers around the Bohai Sea during different water periods

□ 丰水期 ▨ 平水期 ■ 枯水期

2.3 环渤海河流对渤海 COD 的贡献

由公式 (3) 计算所得的整个渤海碱性 COD_{Mn}

的总量为 217.6 万 t(表 2),环渤海河流输入的碱性 COD_{Mn}的年入海通量为 53.365 万 t,占整个渤海碱性 COD_{Mn} 总量的 24.52%.根据 2015 年国家海洋局发布的《2014 年中国海洋环境质量公报》^[22]中的相关数据,并结合公式(4)进行核算,发现整个渤海的 COD_{Mn} 总量为 238.8 万 t(表 2),表明本研究结果与国家海洋公报一致.而 Zhao 等^[8]采用相关模型对渤海 COD_{Mn} 容量的估算结果为 77~193 万 t(I~IV 类水),可见该结果在一定程度上低估了渤海 COD_{Mn} 的实际容量.此外,由图 2 和 2015 年国家海洋局发布的《2014 年中国海洋环境质量公报》^[22]可知,COD 入海通量大

的河流的分布与渤海严重污染的区域相吻合,这都说明入海河流携带的污染物是导致近海污染的主要原因之一.除此之外,石油泄漏和海上运输设施建设及海水养殖等也会导致海洋污染^[30-31].由于受到人类活动的影响,大量污染物输入到渤海,导致渤海近海地区的水质越来越接近中国海水水质标准中的 III 类水^[32].渤海是一个近封闭的内海,水质交换很弱.如渤海湾的半交换周期在风速为 0 和 5m/s 时分别为 747, 328d^[33].这就使得渤海一旦受到污染,很难在短时间内进行自我修复.因此环渤海河流输入的污染物对于渤海水质会产生重大影响,要保护渤海的水环境,就要严格控制环渤海河流的污染物输入量,实现陆源污染减排.

表 2 渤海各采样点碱性 COD_{Mn} 的平均值及渤海碱性 COD_{Mn} 总量(mg/L)

Table 2 The average values of alkaline COD_{Mn} in different sampling sites and the total capacity of alkaline COD_{Mn} in the Bohai Sea (mg/L)

采样点	COD _{Mn}	采样点	COD _{Mn}	采样点	COD _{Mn}	采样点	COD _{Mn}
E0	1.75	K8	1.71	M6	1.85	P4	1.79
E2	1.41	L2	1.45	M7	1.61	P5	1.71
E3	1.63	L3	1.52	N1	2.10	Q1	1.58
E4	1.50	L4	1.42	N2	2.12	R3	1.38
E6	1.79	L5	1.27	N4	2.10	R5	1.85
K2	1.74	L7	1.29	N5	1.63	R6	1.40
K3	1.41	M1	1.36	N6	1.53	R7	1.28
K4	1.44	M2	1.79	N7	1.37	V4	1.43
K5	1.34	M3	1.71	P1	1.83	V6	1.76
K6	1.41	M4	1.58	P2	1.75	平均	1.57
K7	1.09	M5	1.86	P3	0.93		

注: T₁、T₂分别为217.608,238.814万t.

3 结语

通过对环渤海河流不同水期 COD 浓度和入海通量的研究,发现环渤海地区的大部分河流都受到了严重污染(COD_{Cr}和酸性 COD_{Mn} 的浓度都高于中国地表水水质 IV 标准).COD 的入海通量不仅受 COD 浓度的影响还受河流年径流量的影响.环渤海河流在丰、平、枯水期排入渤海的 COD_{Cr} 的入海通量最大,其次是酸性 COD_{Mn} 的入海通量,碱性 COD_{Mn} 的入海通量最小.这主要和测定不同 COD 的氧化剂的氧化能力有关.

参考文献:

[1] Tian J, Hu Y, Hang J. Chemiluminescence detection of permanganate index (COD_{Mn}) by a luminol-KMnO₄ based reaction [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008,2:252-256.

[2] Sheng Y, Qu Y, Ding C, et al. A combined application of different engineering and biological techniques to remediate a heavily polluted river [J]. Ecological Engineering, 2013,57:1-7.

[3] Su S, Li D, Zhang Q, et al. Temporal trend and source apportionment of water pollution in different functional zones of Qiantang River, China [J]. Water Research, 2011,45:1781-1795.

[4] Ouyang T P, Zhu Z Y, Kuang Y Q. Assessing impact of urbanization on river water quality in the Pearl River Delta Economic Zone, China [J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2006,120:313-325.

- [5] 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 [J]. 海洋环境科学, 2009,5:497-500.
- [6] 李俊龙,郑丙辉,张铃松,等.中国主要河口海湾富营养化特征及差异分析 [J]. 中国环境科学, 2016,36(2):506-516.
- [7] 夏 斌.2005 年夏季环渤海 16 条主要河流的污染状况及入海通量 [D]. 青岛:中国海洋大学, 2007.
- [8] Zhao X, Wang X, Shi X, et al. Environmental capacity of chemical oxygen demand in the Bohai Sea: modeling and calculation [J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2011,01(1):46-52.
- [9] 郁艸兰,王 诺,刘忠波,等.自净作用下渤海海域 COD 环境容量研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(5):1579-1585.
- [10] 崔正国.环渤海 13 城市主要化学污染物排海总量控制方案研究 [D]. 青岛:中国海洋大学, 2008.
- [11] Liu X, Li G, Liu Z, et al. Water pollution characteristics and assessment of lower reaches in Haihe River Basin [J]. Procedia Environmental Sciences, 2010,2(0):199-206.
- [12] Liu S, Lou S, Kuang C, et al. Water quality assessment by pollution-index method in the coastal waters of Hebei Province in western Bohai Sea, China [J]. Marine pollution bulletin, 2011, 62(10):2220-2229.
- [13] 匡翠萍,李正尧,顾 杰,等.洋河-戴河河口海域 COD 时空分布特征研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(12):3689-3697.
- [14] Li Z, Sheng Y, Shi W, et al. Influence of salinity on COD measurements in coastal water management [J]. Desalination and Water Treatment 2015, doi: 10.1080/19443994.2015.1091996.
- [15] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第 4 版) [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002:39-40.
- [16] 中华人民共和国水利部.2012 年中国河流泥沙公报 [M]. 北京:中国水利水电出版社, 2013.
- [17] 水利部松辽水利委员会.2012 年松辽流域河流泥沙公报, 2013.
- [18] 水利部黄河水利委员会.2013 年黄河水资源公报, 2014.
- [19] 陈义兰,吴永亨,刘晓瑜,等.渤海海底地形特征 [J]. 海洋科学进展, 2013,31(1):75-82.
- [20] 国家海洋局.2008 年渤海海洋环境质量公报 [Z]. 2009.
- [21] GB 3097-1997 海水水质标准 [S].
- [22] 国家海洋局.2014 年中国海洋环境质量公报 [Z]. 2015.
- [23] GB 3838-2002 地表水环境质量标准 [S].
- [24] Pan K, Wang W-X. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China [J]. Science of The Total Environment, 2012,421(0):3-16.
- [25] 吕永哲,王增长.碱性高锰酸盐指数测定的影响因素 [J]. 山西能源与节能, 2010,(2):57-61.
- [26] 水和废水监测分析方法指南编委会.水和废水监测分析方法指南(上册) [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990:230-235.
- [27] 李兆冉,盛彦清,孙启耀,等.溴离子对水体化学需氧量测定的影响 [J]. 环境工程学报, 2015,9(10):5125-5132.
- [28] 刘 娟.渤海化学污染物入海通量研究 [D]. 青岛:中国海洋大学, 2006.
- [29] 李 秋,仲桂清.环渤海地区旅游气候资源评价 [J]. 干旱区资源与环境, 2005,2:149-153.
- [30] Guo J, Liu X, Xie Q. Characteristics of the Bohai Sea oil spill and its impact on the Bohai Sea ecosystem [J]. Chinese Science Bulletin, 2013,58(19):2276-2281.
- [31] Yan H K, Wang N, Yu T L, et al. Comparing effects of land reclamation techniques on water pollution and fishery loss for a large-scale offshore airport island in Jinzhou Bay, Bohai Sea, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2013,71(1/2):29-40.
- [32] Zhang Z, Zhu M, Wang Z, et al. Monitoring and managing pollution load in Bohai Sea, PR China [J]. Ocean & Coastal Management, 2006,49(9/10):706-716.
- [33] Tao J H. Numerical simulation of aquatic Eco-environment of Bohai bay [J]. Journal of Hydrodynamics, 2006,18(3):34-42.

致谢: 感谢中国科学院烟台海岸带研究所样品采集与分析过程中给予的大力支持.

作者简介: 晋春虹(1978-),女,河北张家口人,中国海洋大学环境科学与工程学院环境工程专业硕士研究生,主要研究方向为海岸带水污染防治.