吴光红, 邱梦璇, 李建玲, 等. 辽东湾入海河流水质时空变化与污染物来源分析[J]. 海洋学报, 2023, 45(9): 177–188, doi:10.12284/hyxb2023110

Wu Guanghong, Qiu Mengxuan, Li Jianling, et al. Spatial-temporal variation of water quality and pollutant source analysis in rivers along Liaodong Bay[J]. Haiyang Xuebao, 2023, 45(9): 177–188, doi:10.12284/hyxb2023110

辽东湾入海河流水质时空变化与污染物来源分析

吴光红[1]，邱梦璇[1]，李建玲[1]，罗维[2]

(1. 天津师范大学 天津市水资源与水环境重点实验室, 天津 300387; 2. 中国科学院生态环境研究中心 固体废弃物处理与资源化实验室, 北京 100085)

摘要: 基于辽东湾入海河流 120 个监测断面（含 16 个入海断面）的水质数据, 采用主成分分析−多元线性回归模型等方法, 研究其有机物、营养盐和重金属等的污染特征和入海通量, 并分析其可能来源。结果表明, 水质超标指标主要是高锰酸盐指数（COD_{Mn}）、氨氮（AN）浓度、总磷（TP）浓度和总氮（TN）浓度, 其他指标符合 I 类地表水水质标准。TN/TP 比值较高, 严重偏离 Redfield 比值, 陆源高含量氮和低含量磷的输入是造成渤海海水 TN/TP 升高的主要因素。非汛期的溶解氧（DO）浓度、电导率（EC）、AN 浓度和 TN 浓度显著高于汛期, 而非汛期的 pH、浊度、COD_{Mn} 和 TP 浓度显著低于汛期。2021 年河口有机物和营养盐浓度受河流穿行农业区等因素的影响, 重金属浓度则与域内工业企业分布有关。TN、TP、化学需氧量（COD）、AN 和石油类年入海通量分别为 3.63×10^4 t、1 608.5 t、14.8×10^4 t、3 086.6 t 和 221.9 t, Hg、Cd、Pb、As 和 Cr^{6+} 分别为 0.264 t、0.253 t、1.978 t、20.434 t 和 31.651 t。研究区主要的污染源按照其贡献大小依次为生活污水和工业废水、水动力条件等水文因素所致的污染源、水−气界面物质交换及二次转化源和农田地表径流与交通运输产生的非点源。

关键词: 水质; 来源分析; PCA-MLR 模型; 入海通量; 辽东湾

中图分类号: P734.2⁺1　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 0253−4193(2023)09−0177−12

1　引言

在人类活动和自然因素的影响下, 近岸海域营养盐含量不断增加[1]。渤海是我国的一个近封闭内海, 沿岸有 50 多条入海河流, 分属于辽河、滦河、海河和黄河 4 个流域, 年径流量达 888×10^8 m^3。渤海污染物的主要来源涉及河流输入、大气沉降、港口作业、海洋运输以及海洋污染源等[2]。入海河流是陆地与海洋相互作用的通道, 海洋的陆源物质多经河流迁移入海[3]。渤海的陆源污染涉及辽河流域、海河流域和黄河流域。随着渤海沿岸人口和工农业活动的增加, 河流向海洋输入的污染物量也增加, 使得海洋生态环境面临冲击。莱州湾的营养盐主要来源于黄河与小清河的输入, 其中无机氮（Dissolve Inorganic Nitrogen, DIN）主要来自小清河, 活性磷（Soluble Reactive Phosphate, SPR）主要来自黄河[1]。已有学者对海河流域和黄河流域的入海污染物（如营养盐[4–5]、重金属[6]、多环芳烃和微塑料[2, 6]等）的迁移转化开展了研究。辽河流域是我国重要的工业和粮食生产基地, 也是受污染的流域之一, 域内水污染研究多集中于重金属和持久性有机污染物, 而鲜有有机物和营养盐的报道。渤海有机污染和营养盐污染存在一定的时空差异, 辽东湾的化学需氧量（Chemical Oxygen Demand, COD）、DIN、SRP 和石油类含量明显高于渤海湾和莱州湾。

收稿日期: 2023-01-16; **修订日期:** 2023-04-13。

基金项目: 国家自然科学基金（41571479）。

作者简介: 吴光红（1971—）, 男, 福建省尤溪县人, 博士, 教授, 主要从事水环境地球化学研究。E-mail: wuguanghong@tjnu.edu.cn

陆源作为海洋有机物和营养盐的主要来源，其问题不容小觑，而目前辽东湾入海河流中有机物和营养盐时空变化规律、来源及其入海通量估算的研究非常缺乏。

本文以辽河流域及辽东湾的入海河流为研究对象，基于辽河流域 2021 年 120 个水质监测断面（含 16 个入海断面）的数据，采用主成分分析–多元线性回归（PCA–MLR）模型等多元统计分析方法探讨辽东湾入海河流水质时空变化特点及其对渤海水质的影响，进一步明确辽东湾入海河流中有机污染和营养盐污染的分布特征、潜在来源与主要影响因素，以期进一步补充渤海内陆陆地生态系统特别是沿岸入海河流有机污染和营养盐污染研究的基础数据，旨在为渤海水污染防治和水质综合管理提供技术支持。

2 材料与方法

2.1 研究区域及数据来源

2.1.1 研究区域

以辽东湾的三大入海水系（辽河、浑太河和东北沿渤海诸河）为研究对象。辽河流域包括辽河和浑太河两大水系。辽河起源于七老图山脉，流经河北、内蒙古、吉林和辽宁 4 个省（区），全长约 1 345 km，流域介于 40°30′～45°17′N，116°54′～125°32′E 之间，面积约 22.11×10^4 km²（图 1）。流域内降水时空分布极不均匀，东部山丘区多年平均降水量为 800～950 mm，西部地区仅为 300～350 mm，年均地表水资源量达 137.21×10^8 m³，降雨主要集中在 7–8 月。辽河水系由老哈河、西辽河、东辽河和双台子河组成，在盘锦市入渤海。浑太河水系由浑河、太子河和大辽河组成，汇合后称大辽河，在营口入渤海[7]。2007 年流域人口为 3 383 $\times10^4$ 人，国内生产总值达 9 172 $\times10^8$ 元。2007 年耕地面积为 8 327 $\times10^4$ 亩，粮食总产量达 2 747 $\times10^4$ t，是我国重要的商品粮基地和工业基地。东北沿渤海诸河由较大的大凌河、小凌河和大清河以及较小的狗河和六股河等组成，大、小凌河的干流全长为 352 km，面积为 2.8×10^4 km²，在辽东湾入海。

2.1.2 数据来源

水质数据包括 2021 年流域的 120 个监测断面（含 16 个入海河口监测断面）的 25 个水质指标：水温（T）、pH、溶解氧（DO）浓度、电导率（EC）、浊度、高锰酸盐指数（COD_{Mn}）、化学需氧量（COD）浓度、5 日生化需氧量（Biochemical Oxygen Demand, BOD_5）浓度、氨氮（Ammonia Nitrogen, AN）浓度、总磷（Total

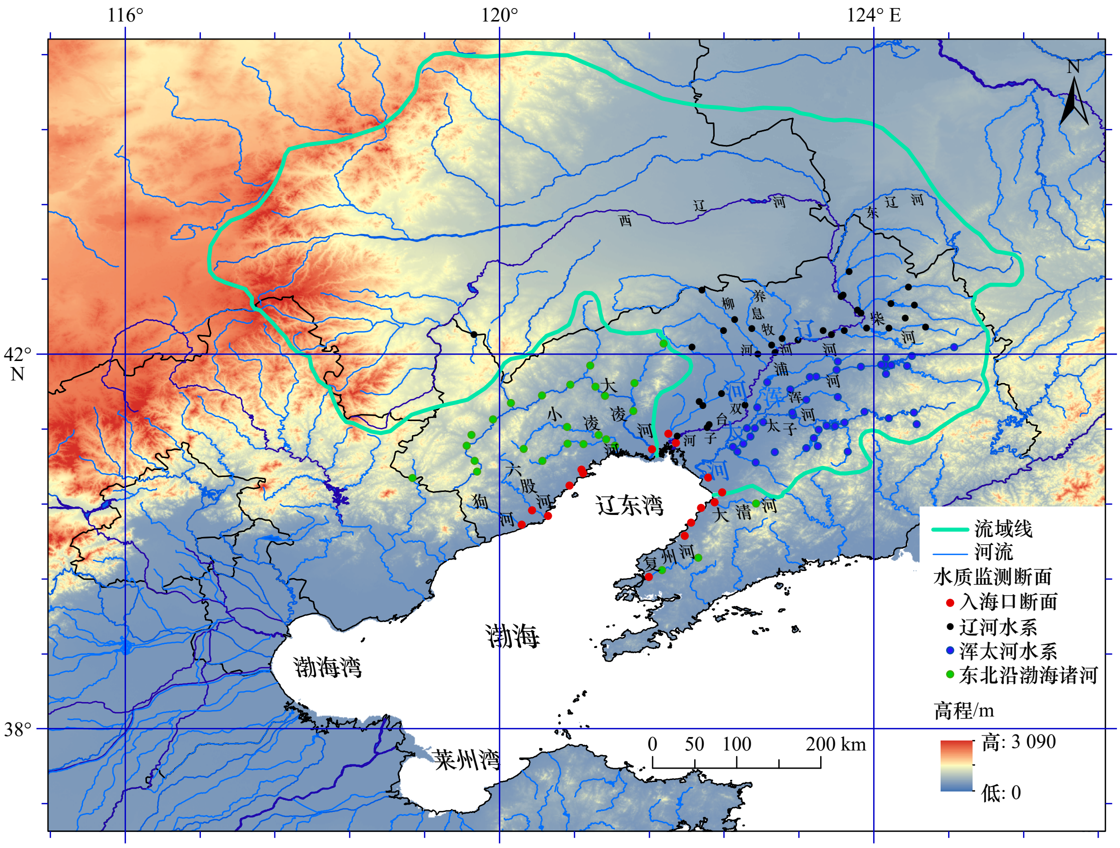

图 1 辽河流域及监测断面示意图

Fig. 1 The Liao River Basin and water quality monitoring sites

Phosphorus, TP）浓度、总氮（Total Nitrogen, TN）浓度、Cu 浓度、Zn 浓度、氟化物（F^-）浓度、Se 浓度、As 浓度、Hg 浓度、Cd 浓度、Cr^{6+}浓度、Pb 浓度、氰化物（CN^-）浓度、挥发酚浓度、石油类浓度、阴离子表面活性剂（LAS）浓度和硫化物（S^{2-}）浓度的数据。水质数据来源于国家"十四五"地表水融合水质数据（https://data.epmap.org/page/index）。监测断面见图 1，监测时间为 2021 年 1−12 月，监测频次每月 1 次，分析方法详见 2021 年国家生态环境监测方案。数字高程模型（Digital Elevation Model, DEM）数据来源于地理空间数据云的 SRTM DEM 90 m 分辨率数据（http://www.gscloud.cn）。水系数据来源于中国科学院资源环境科学与数据中心（http://www.resdc.cn）。

2.2　多元统计方法

水质数据的描述性统计、相关分析和单因素方差分析（ANOVA）使用 SPSS 19.0 完成，污染物平均浓度的差异采用 ANOVA 检验（$p < 0.05$）。研究区行政区划、水系和采样点信息可视化使用 ArcGIS 10.1 完成。首先对水质数据进行主成分分析（Principal Component Analysis, PCA），提取因子（PCs），然后利用多元线性回归（Multiple Linear Regression, MLR）定量分析不同源的贡献率。

$$Y = \sum_{i=1}^{n} m_i X_i + b, \qquad (1)$$

式中，Y 为污染物总浓度；n 为 PCA 提取的因子数；X_i 为 PCA 得到的因子得分变量；m_i 为第 i 个因子的标准化回归系数；b 为回归常数项。

对因变量 Y 进行标准化，得到 Z 后可直接计算源 i 的平均贡献率。

$$Z = \sum_{i=1}^{n} B_i X_i, \qquad (2)$$

式中，B_i 为 MLR 的新回归系数。源 i 的平均贡献率计算公式为

$$\text{平均贡献率}(\%) = \frac{B_i}{\sum_{i=1}^{n} B_i} \times 100. \qquad (3)$$

在因子分析前，数据需要进行 Kaiser-Meyer-Olkin（KMO）检验和巴特利特（Bartlett）球度检验。KMO 检验是一种对方差进行度量的抽样适合性检验，其值在 0～1 之间，越接近于 1，变量间相关性越强，偏相关性越弱，越适合做因子分析。当 KMO 值小于 0.5，不适合做因子分析。Bartlett 球度检验分析变量是否独立，当 p 值小于 0.05，说明数据呈球形分布，各变量在一定程度上相互独立，适合做因子分析。为了获得可靠的 PCA 结果，需要满足：样本数量≥（水质指标数量+50）。当样本量增大时，Bartlett 球度检验的敏感性会显著增加[8]，本研究符合要求。

3　结果与讨论

3.1　描述性统计和相关分析

水质指标的描述性统计及 Kolmogorov-Smirnov 和 Shapiro-Wilk（$p < 0.05$）正态分布检验结果见表 1。辽河流域水质超标指标主要是 COD_{Mn}、AN 浓度、TP 浓度和 TN 浓度，其他指标符合《地表水环境质量标准》（GB3838−2002）的 I 类标准。2021 年渤海的入海河流中存在 COD、TP 和 AN 等浓度超标[9]。除 T、pH 和 DO 浓度接近正态分布外，其余指标不服从正态分布，其偏度和峰度均大于 1，数据分布呈现右偏和高尖。由于受到人类活动干扰，污染物排放造成部分监测断面的浓度升高，数据分布呈右偏[2]。浊度和 EC 年内波动较大，而 pH 和 DO 浓度波动较小。pH 在 7.9 左右，呈弱碱性，低于渤海表层海水 pH（8.13 ± 0）和世界海洋 pH 均值（8.1 ± 0.2）。COD、AN、TP 和 TN 以及 Cu、Zn、As、Cd和 F^-的浓度波动较大，而 Se、Hg、Cr^{6+}、Pb、CN^-、挥发酚、S^{2-}、石油类和 LAS 浓度波动较小。有机物和营养盐以及 Cu、Zn、As、Cd 和 F^-受到人类活动影响突出。

水体 AN/TN 比值为 0.057 ± 0.003，变异系数为 201.1%，波动大，TN 中 AN 占比低。生活污水和工业废水 AN 浓度较高，其在迁移过程中转化为硝酸盐。TN/TP 比值为 168.2 ± 7.79，变异系数为 169.7%，严重偏离 Redfield 比值（N/P = 16 : 1），表明流域及入海口的营养盐结构不平衡，存在磷限制。TN/TP 比值也明显高于渤海 DIN/SRP 比值（55.7）。黄河口及邻近渤海水环境以光限制为主，但也存在高 DIN/DIP 比值和磷限制[5]。渤海营养盐浓度和结构受陆源营养盐输入的影响，TN/TP 比值远高于西太平洋中面积最大的边缘海 N/P 比值（0.25～14）[10]。营养盐是评价海洋环境的重要指标，近年来渤海 DIN 浓度显著增加，导致海水中 DIN/SRP 不断升高，海洋浮游植物生长受到磷限制。

水质指标不服从正态分布，需使用 Spearman 相关系数法分析其相关性（图 2，图中只列出了相对重要的指标）。T 与 pH、浊度、COD_{Mn}、COD 浓度、TP 浓度和 As 浓度呈显著正相关，与 DO、BOD_5、AN、TN、Se 和 S^{2-}的浓度及 EC 呈显著负相关，而与重金属无相关性。pH 与 DO、COD_{Mn}、COD、BOD_5、F^-、As、石油类、Cr^{6+}、挥发酚和 S^{2-}的浓度及 T、浊度呈显著正相关，与 AN、Cu、Zn 和 Cd 的浓度呈显著负相关，而

表 1 水质指标描述性统计

Table 1 Descriptive statistics of water quality parameters

	均值	标准误	偏度	峰度	Kolmogorov-Smirnov	Shapiro-Wilk
T	12.8	0.2	0.13	−1.35	0.00	0.00
pH	7.9	0.0	−0.11	0.75	0.00	0.00
DO浓度	10.0	0.1	0.33	−0.03	0.03	0.04
EC	219.4	13.8	6.12	51.47	0.00	0.00
浊度	32.4	2.1	4.94	31.24	0.00	0.00
COD_{Mn}	3.4	0.0	1.78	5.66	0.00	0.00
COD浓度	14.2	0.2	2.80	27.99	0.00	0.00
BOD_5浓度	2.1	0.0	1.67	4.72	0.00	0.00
AN浓度	0.26	0.01	4.58	42.31	0.00	0.00
TP浓度	0.079	0.002	6.27	104.62	0.00	0.00
TN浓度	5.4	0.1	2.30	9.11	0.00	0.00
Cu浓度	0.001 6	0.000 1	10.66	166.23	0.00	0.00
Zn浓度	0.017	0.001	6.42	66.06	0.00	0.00
F^-浓度	0.401	0.009	1.29	1.74	0.00	0.00
Se浓度	0.000 2	0.000 0	8.48	81.61	0.00	0.00
As浓度	0.001 0	0.000 1	14.03	291.31	0.00	0.00
Hg浓度	0.000 02	0.000 00	3.33	10.74	0.00	0.00
Cd浓度	0.000 07	0.000 01	9.44	106.66	0.00	0.00
Cr^{6+}浓度	0.003	0.000	5.39	33.16	0.00	0.00
Pb浓度	0.001	0.000	0.90	2.17	0.00	0.00
CN^-浓度	0.002	0.000	10.02	127.46	0.00	0.00
挥发酚浓度	0.000 5	0.000 0	10.73	137.50	0.00	0.00
S^{2-}浓度	0.003	0.000	15.19	267.18	0.00	0.00
石油类浓度	0.01	0.00	8.37	122.00	0.00	0.00
LAS浓度	0.03	0.00	3.28	12.12	0.00	0.00

注: T的单位为℃; EC得单位为μS/cm; 浊度单位为NTU; pH无量纲; 其他指标单位为mg/L。

与其他指标无相关性。DO浓度与BOD_5、TN、石油类、Se和S^{2-}的浓度及pH、EC有显著正相关，与T、浊度、COD_{Mn}、TP浓度和As浓度有显著负相关，而与其他指标无相关性。在辽河水质关键指标TP浓度、COD浓度、BOD_5浓度、石油类浓度及AN浓度中，AN、COD与BOD_5的浓度呈显著相关，而TP与石油类的浓度相关不显著[11]。黄河pH与DO浓度呈正相关，与COD_{Mn}和AN浓度的相关性不显著，DO浓度与COD_{Mn}、AN浓度呈负相关[12]。赵紫涵等[13]在秦皇岛海域的研究发现8月底层DO浓度下降至2～3 mg/L，pH下降至7.8，9月底层水体DO浓度和pH逐渐升高。DO浓度和pH还受浮游植物光合作用和有机物有氧分解的影响。光照增加和水温升高促进浮游植物生长，浮游植物丰度增加促进光合作用，进而对营养盐的利用增加，DO浓度升高[10]。EC和浊度都与有机物和营养盐浓度呈显著正相关。河流受到人类活动和自然因素的影响，水文环境因素（T、pH、DO浓度、EC和浊度等）波动较大，并对有机物和营养盐的生物地球化学过程产生显著影响。COD_{Mn}、COD浓度和BOD_5之间相关性显著，且与营养盐浓度也呈显著正相关（除COD_{Mn}与TN浓度不具显著性外）。营养盐（AN，TP和TN）浓度之间呈显著相关性，AN浓度

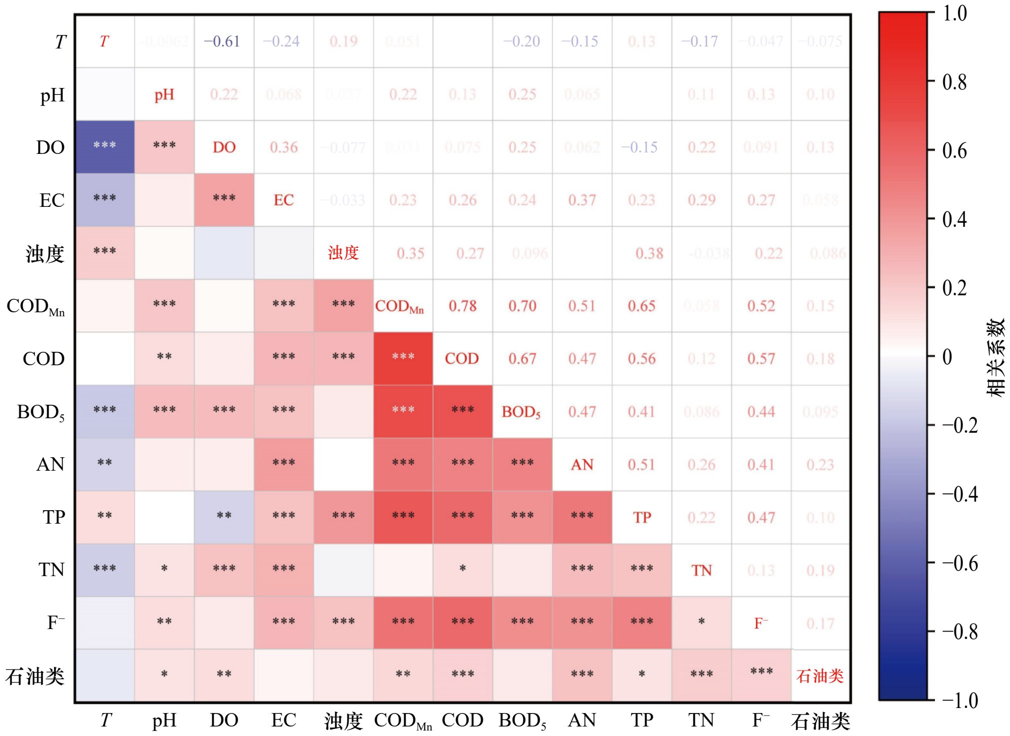

图 2　主要水质指标的 Spearman 相关关系

Fig. 2　Spearman correlation among major pollutants in surface water

*代表 $p \leqslant 0.05$; **代表 $p \leqslant 0.01$; ***代表 $p \leqslant 0.001$

* Indicates $p \leqslant 0.05$; ** indicates $p \leqslant 0.01$; *** indicates $p \leqslant 0.001$

和 TN 浓度呈显著负相关性。COD_{Mn} 与 AN 浓度呈显著正相关,这与两者主要来源于生活和工业源有关[12]。

3.2　时间差异

以 6–9 月为汛期,其余月份为非汛期,采用 ANOVA 检验对不同水期的水质指标进行分析(图 3)。pH、DO 浓度、EC、浊度、COD_{Mn}、AN 浓度、TP 浓度和 TN 浓度存在显著差异,而 COD、BOD_5、Cu、Zn、F^-、Se、As、Hg、Cd、Cr^{6+}、Pb、CN^-、S^{2-}、挥发酚、LAS 和石油类的浓度不存在差异。非汛期的 EC 及 DO、AN 和 TN 的浓度显著高于汛期,而非汛期的 pH、浊度、COD_{Mn} 和 TP 浓度显著低于汛期。汛期 DO 浓度低于非汛期,这是因为气温对水体中 DO 溶解度有很大的影响,温度较高时水体中的 O_2 更容易饱和。而汛期对应夏、秋两季,气温较非汛期高,DO 浓度较低。此结果与在渤海表层海水的研究结果相同。汛期 EC、AN 浓度和 TN 浓度低于非汛期,其主要是由于汛期丰沛的降水形成的地表径流的稀释作用。

汛期与非汛期的 COD 和 BOD_5 浓度无明显差异,而非汛期 COD_{Mn} 显著低于汛期,COD_{Mn}、COD 浓度和 BOD_5 浓度在不同水文时期呈现不同特点,主要与其来源有关。有研究表明,AN 主要来源于生活和工业源,而 COD_{Mn} 部分还来自农业源[12]。在 2010 年前,非汛期 COD_{Mn} 高于汛期,之后汛期与非汛期 COD_{Mn} 差异较小,这可能是因为在“十二五”和“十三五”期间,渤海沿岸省份开展了综合治理攻坚战行动计划,削减了污染物排放量。辽河流域在此期间 COD 减排了 12.45%,增加污水厂处理规模,还对污水处理厂实现提标改造,降低点源排放。COD_{Mn} 点源排放在减少,非点源排放占比在增加。

非汛期 TP 浓度和浊度显著低于汛期,TP 的来源以农业非点源为主,同时 TP 的迁移特点还与其存在形态和河流水动力条件有关,浊度与 TP 浓度呈显著正相关,水体中悬浮颗粒物增多导致对溶解态磷的吸附作用加强,汛期洪水可增加 TP 浓度,但也可通过稀释降低溶解态磷浓度。汛期河流悬浮颗粒物增加有利于 TP 的迁移。TP 是以非点源污染为主的污染物,入海径流量大时可能污染越大,而在以点源污染为主的区域,充沛的水量可起到明显的稀释作用。TN 则呈现明显的不同,丰水期的水量对江、河氮浓度存在明显的稀释作用[4]。人类活动使得大量河流被拦截筑坝,极大地改变了河流原有生态系统,使得磷素迁移转化与滞留特征和与之相应的生态效应变得更加复

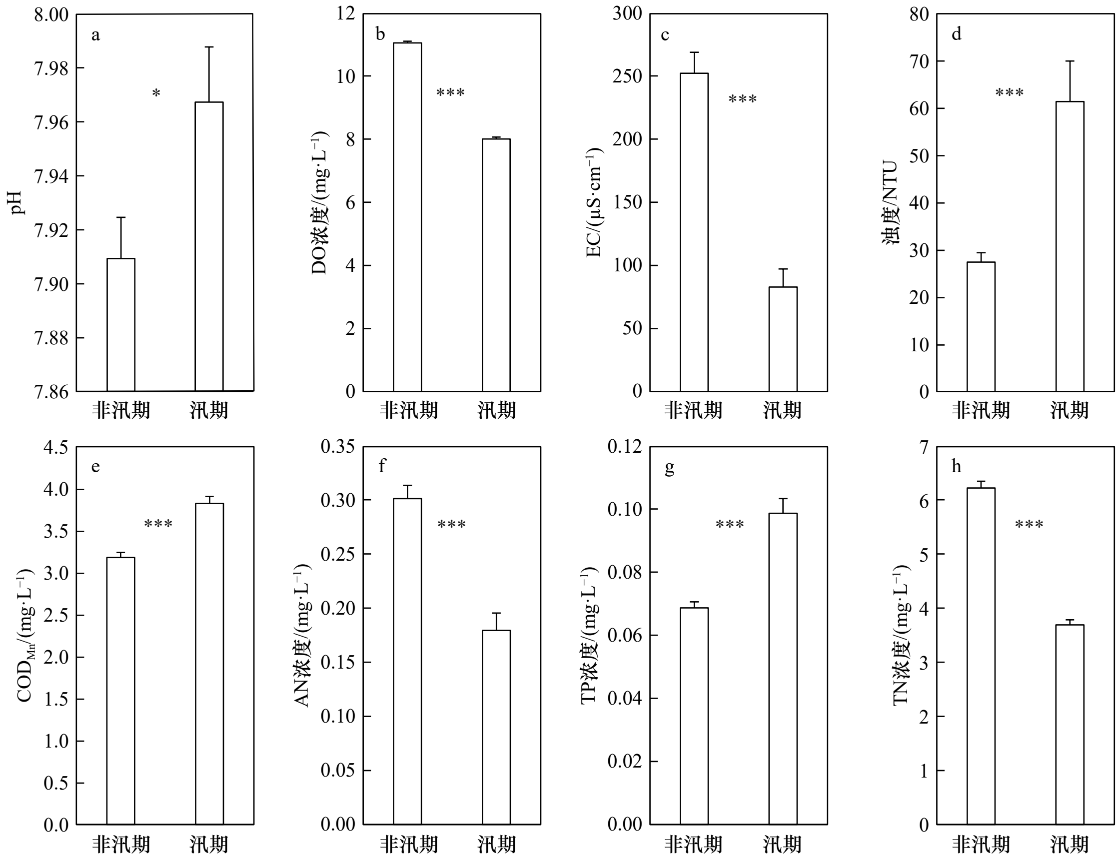

图 3　汛期和非汛期主要污染物指标

Fig. 3　Indicators of major pollutants in the wet and dry season

*和***分别表示 $p < 0.1$ 和 $p < 0.001$ 显著性水平

* and *** indicate the significance level of $p < 0.1$ and $p < 0.001$, respectively

杂[14]。渤海枯水期水质主要反映点源的污染状况，而丰、平水期是点源和非点源共同作用的结果[4]。渤海的入海径流主要发生在汛期，雨源型城市河流丰水期的水质劣于枯水期，主要是受初期雨水非点源污染的影响[15]。近 10 年来，随着城市生活污水处理的发展，点源污染得到控制，而非点源污染在增加[16]。韩谞等[17]在黄河的研究也发现接近汛期的秋季水质优于接近非汛期的春季。

3.3　空间差异

两个不同水系及东北沿渤海诸河的入海断面污染物浓度见表 2。浑太河的 COD 浓度最高，辽河次之，东北沿渤海诸河最低，浓度在 13.0～19.7 mg/L 之间。辽河的 TN 浓度最高，东北沿渤海诸河次之，浑太河最低，分别为 8.63 mg/L、7.66 mg/L 和 4.00 mg/L。东北沿渤海诸河的 AN 浓度最高，辽河次之，浑太河最低，分别为 0.60 mg/L、0.46 mg/L 和 0.23 mg/L。TN 和 AN 浓度存在空间差异，这与氮排放及其生物地球化学循环有关。辽河和浑太河较长且穿行农业区，河流愈长，农业源 TN 和 TP 的影响越大，AN 也多转化为 TN。浑太河的 TP 浓度（0.178 mg/L）较高，辽河与东北沿渤海诸河较低，分别为 0.135 mg/L 和 0.124 mg/L。3 个水区的入海断面中浑太河的石油类浓度最高，东北沿渤海诸河 Hg 浓度较高，辽河 As 浓度较高。东北沿渤海诸河 Cd 和 Pb 浓度最高，浑太河和辽河 Pb 浓度相近，而浑太河 Cd 浓度最低。辽河的 Cr^{6+}浓度最高，浑太河和东北沿渤海诸河 Cr^{6+}浓度较低。

辽河流域两个水系及东北沿渤海诸河的主要支流或河流中污染物指标见图 4（图 4 只列出了相对重要的指标）。辽河水系的 3 条主要支流：柳河、养息牧河与柴河的 pH、EC、浊度、COD_{Mn}及 DO、COD、BOD_5、AN、TP、TN、Cu、Zn、As 和 F^-的浓度存在显著差异，养息牧河的污染物浓度最高，柴河的污染物浓度最低（除了 TN 外），Se 和 Hg 的浓度无显著差异。浑太河水系的 3 条主要支流：浑河、太子河与蒲河的 pH、COD_{Mn} 及 COD、BOD_5、AN、TP、TN、Cu、F^-和 Se 的浓度呈显著差异，蒲河的指标（除了 TN 外）显著高于浑河与太子河，EC、浊度及 DO、Zn、As 和 Hg 的浓度无显著差异。

表 2　2021 年不同水区污染物浓度和入海通量

Table 2　Fluxes and concentrations of pollutants in the Liaohe River Basin in 2021

	辽河水系		浑太河水系		东北沿渤海诸河	
	浓度/(mg·L^{-1})	通量/t	浓度/(mg·L^{-1})	通量/t	浓度/(mg·L^{-1})	通量/t
COD	18.8 ± 1.3	59 760	19.7 ± 2.1	75 369	13.0 ± 0.9^{a}	12 602
TN	8.63 ± 0.90	9 309	4.00 ± 0.43	23 934	7.66 ± 0.90	3 021
AN	0.46 ± 0.09	585.9	0.23 ± 0.03	2 355.9	0.60 ± 0.06	144.8
TP	0.124 ± 0.011	473.4	0.178 ± 0.020	1 053.6	0.135 ± 0.016	81.5
石油类	0.010 ± 0.002	67.7	0.023 ± 0.011	145.0	0.016 ± 0.002	9.21
Hg	0.000 02 ± 0.000 00	0.135	0.000 05 ± 0.000 01	0.103	0.000 69 ± 0.000 39	0.026
Cd	0.000 11 ± 0.000 06	0.059	0.000 02 ± 0.000 00	0.135	0.000 13 ± 0.000 07	0.059
Pb	0.000 17 ± 0.000 08	0.518	0.000 18 ± 0.000 07	1.201	0.001 39 ± 0.000 35	0.259
As	0.002 32 ± 0.000 31	6.828	0.001 24 ± 0.000 55	6.419	0.001 49 ± 0.000 58	7.187
Cr^{6+}	0.014 1 ± 0.004 8	15.304	0.005 2 ± 0.002 0	12.425	0.003 0 ± 0.000 6	3.922
流域面积/km^2	44 947		27 661		29 482	
径流量/(10^8 m^3)	29.0		51.7		6.85	

东北沿渤海诸河的 3 条主要入海河流: 除了大凌河入海断面 F^-、As 和 Se 浓度明显较高外, 大、小凌河其他水质指标无显著差异, 而与大清河的 pH 及 COD、BOD_5、TN 和 Zn 的浓度有显著差异, 大清河 pH、COD 浓度和 BOD_5 浓度低于大、小凌河, 而 TN 浓度和 Zn 浓度高于大、小凌河。

3.4　入海通量

污染物的入海通量由河流径流量和入海口污染物浓度计算得出, 公式为

$$D_i = C_i \times Q_i \times 100, \quad (4)$$

式中, D_i 为污染物的入海通量, 单位: t; C_i 为入海口污染物浓度, 单位: mg/L; Q_i 为河流径流量, 单位: 10^8 m^3。

降水和入海径流量采用《2021 年松辽流域水资源公报》[7] 的相关数据, 辽河流域两个水区及东北沿渤海诸河的径流量、流域面积和污染物年入海通量估算见表 2。2021 年 COD、TN、AN 和 TP 的入海通量分别为 14.8 × 10^4 t、3.63 × 10^4 t、3 086.6 t 和 1 608.5 t, 石油类入海通量达到 221.9 t。Hg、Cd、Pb、As 和 Cr^{6+}的入海通量分别达到了 0.264 t、0.253 t、1.978 t、20.434 t 和 31.651 t。2021 年渤海直排海污染源 COD、TN、AN、TP 和石油类的受纳量分别为 6 820 t、2 590 t、195 t、82 t 和 32 t, Hg、Cd、Pb 和 Cr^{6+}的受纳量分别为 0.058 t、0.011 t、2.80 t 和 0.23 t[9], 污染物经河流入海的量要比直排入海污染的量大。浑太河 COD 入海通量较高, 而辽河与东北沿渤海诸河 COD 入海通量次之。浑太河 TN 入海通量最高, 辽河次之, 东北沿渤海诸河最低。浑太河 TN 和 AN 浓度较低, 但其入海径流量大, TN 和 AN 入海通量最高。TP 入海通量浑太河最高, 辽河与东北沿渤海诸河次之。在常规污染物中浑太河的入海通量最高, 这可能与有机物和营养盐排放及其迁移转化有关。TP、AN、总有机碳和石油类等因子对辽河流域水质的影响显著, 入海口水质受地理位置制约, 总体处于较差水平[11]。辽东湾沿岸入海河流污染物入海通量不仅受到河流污染物浓度的影响还取决于入海径流量。有机物和营养盐的入海主要发生在丰水期(6−8 月)。入海河流输入大量营养盐已导致辽东湾水体富营养化较突出, TN 和 TP 浓度长期高于渤海湾和莱州湾[18]。目前未见辽河流域污染物入海通量的历史数据, 无法进行时间序列的比较。

3 个水区中浑太河石油类入海通量最高, 辽河次之, 东北沿渤海诸河最低。辽河和浑太河重金属 Hg 和 As 入海通量接近, 东北沿渤海诸河中 Hg 最低, 但 As 入海通量较高, 这与大凌河入海断面 As 浓度明显高于其他入海河流有关。辽河和浑太河 Cr^{6+}入海通量较高, 东北沿渤海诸河 Cd 和 Pb 入海通量较低。重金属入海通量的差异应该与其来源及其迁移转化特点有关。Hg 和 As 主要受当地土壤母质以及燃煤排放的影响, 燃煤是 Hg 的重要来源, Cr^{6+}与不同水区的工业企业(电镀和制革等)排放有关[19]。Cd 和 Pb 的

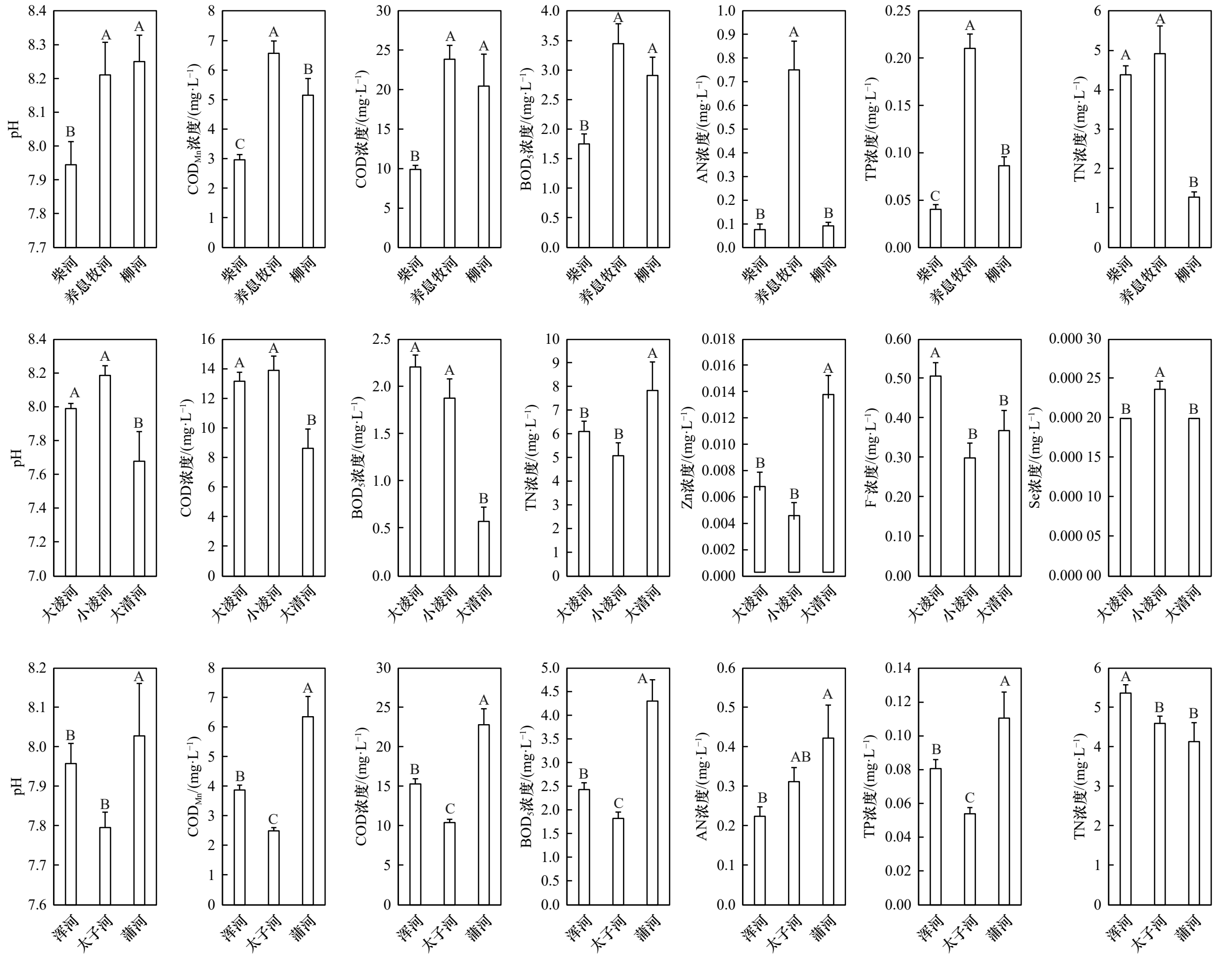

图 4 不同水系的主要河流污染物指标

Fig. 4 Index in main rivers in pollutants different water system

字母相同表示差异不显著，字母不同表示差异显著（$p < 0.05$）

Same uppercase letters indicate no significant differences and different uppercase letters indicate significant differences ($p < 0.05$)

来源涉及锌矿和炼锌业、电镀、燃煤、电池、染料或塑胶稳定剂等行业。渤海北部表层沉积物存在Hg和Pb富集，以及中度Cd富集[20]，其分布与3个水区重金属入海通量以及洋流的特点有关。

3.5 来源分析

水质是多个指标共同影响的结果，不同水质指标存在一定程度的相关性，水质评价希望通过线性组合的方式，从这些指标中尽快地提取主要信息，同时还希望简化评价数据和避免水质评价中得到的信息存在重叠和掩盖。采用KMO和Bartlett检验对水质数据进行分析，KMO为0.797，Bartlett球形度检验p值为0.000，说明原始数据之间存在较强的相关性，具有进行PCA的必要性，数据也适合进行PCA。使用PCA对水质数据进行分析，并基于特征值大于1，进行因子提取。各水质指标对主成分（PC1～PC4）的方差贡献以及累计方差贡献见表3。主成分旋转因子载荷矩阵和载荷见图5，因子载荷为0.30～0.50、0.5～0.75和大于0.75分别表示弱、中等和强。

提取的4个主成分累计方差贡献率达到66.458%，反映了主要的污染源类型。PC1中载荷最高的是COD_{Mn}、COD、BOD_5、AN、TP和F^-，分别达到了0.902、0.860、0.757、0.639、0.780和0.689。解释了总方差贡献率的32.470%。COD_{Mn}、COD、BOD_5、AN、TP和F^-的来源较为简单，主要包括生活污水和工业废水。故PC1可识别为生活污水和工业废水排放源。PC2解释了总方差贡献率的12.379%，电导率和浊度的载荷最高，分别为0.694和−0.584，其主要影响因素是水文和水动力条件等。故PC2可识别为水文因素所致的污染源。PC3的方差贡献率为11.096%，载荷最高为pH和DO，分别为0.773和0.646。河水中DO和pH受地形、温度、盐度、有机物和营养盐结构以及浮游植物的生长和死亡等因素的影响。研究表

表 3　解释方差及累计解释方差

Table 3　Explained variance and accumulative explained variance

成份	初始特征值			提取平方和载入			旋转平方和载入		
	合计	方差/%	累积/%	合计	方差/%	累积/%	合计	方差/%	累积/%
1	4.146	34.554	34.554	4.146	34.554	34.554	3.896	32.470	32.470
2	1.650	13.752	48.306	1.650	13.752	48.306	1.485	12.379	44.849
3	1.140	9.504	57.810	1.140	9.504	57.810	1.331	11.096	55.945
4	1.038	8.648	66.458	1.038	8.648	66.458	1.262	10.513	66.458
5	0.876	7.302	73.760						
6	0.802	6.681	80.441						
7	0.605	5.040	85.481						
8	0.569	4.742	90.224						
9	0.426	3.549	93.773						
10	0.312	2.598	96.371						
11	0.259	2.155	98.526						
12	0.177	1.474	100.000						

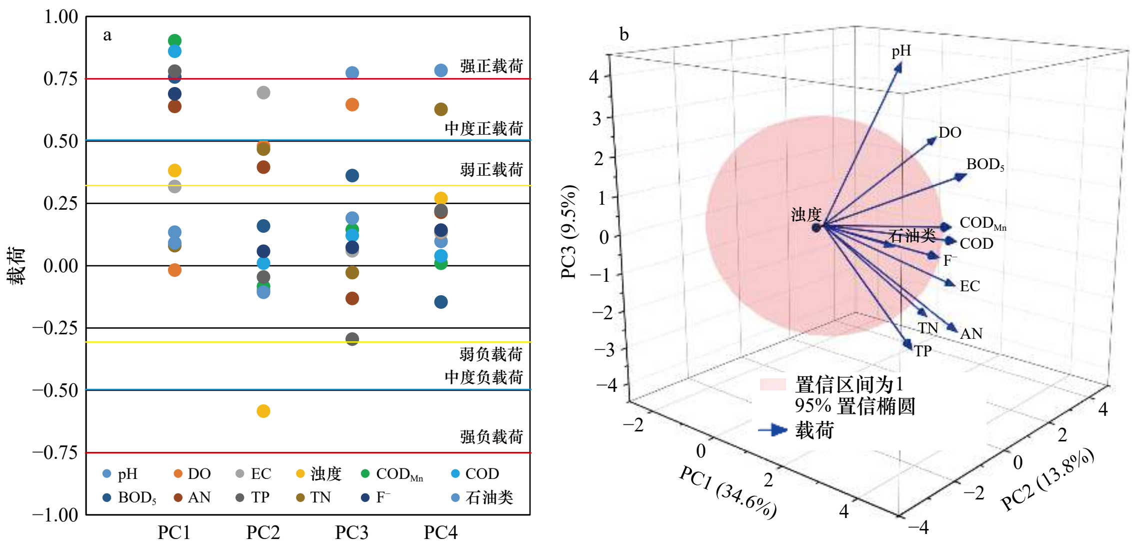

图 5　旋转后的成份载荷(a)和前 3 个主成分的载荷(b)

Fig. 5　Component loadings after varimax rotation (a) and loading plots of the first three components (b)

明, T、pH 和 DO 浓度等水环境参数与各营养盐浓度均有显著的相关性, 水环境因素影响有机物和营养盐的生物地球化学过程[10], 故推断 PC3 为水−气界面物质交换及二次转化源。PC4 的方差贡献率为 10.513%, TN 和石油类的载荷大, 分别为 0.626 和 0.783, 表现为化肥施用、大气氮沉降和耕地草地等营养盐流失以及交通等组成的非点源[21]。

为定量分析各主成分对污染物的相对贡献率, 将因子得分作为自变量, 将标准化后的污染物总浓度作为因变量, 进行 MLR 分析, 得出 4 个主成分的回归系数(表 4), 得到相应的回归方程:

$$Z = 0.827F_1 + 0.402F_2 + 0.289F_3 + 0.203F_4$$
$$(R^2 = 0.995, p = 0.000), \quad (5)$$

式中, F_i 为源 i 的因子得分变量; R^2 为决定系数; p 为显著性水平。显著性检验的 p 值小于 0.05, 建立的回归方程具有统计学意义, 即自变量和因变量之间存在线性关系。再利用式(3)求得最终源的相对贡献率。

辽河流域水污染的主要来源是生活污水和工业

表 4 主成分的回归系数

Table 4 Coefficients of regression analysis of PCs

	回归系数	标准化后回归系数	t值	p值	R^2
常量	0.584	0.000	24.883	0.000 47	0.995
PC1	5.246	0.827	218.472	0.000 29	
PC2	2.488	0.402	106.162	0.000 36	
PC3	1.825	0.289	76.380	0.000 19	
PC4	1.247	0.203	53.639	0.000 35	

废水，相对贡献率为48%。杨永利[11]的研究也发现辽河流域水污染源以工业废水、城市和农业污水为主。水动力条件和水文因素所致的污染源，其贡献率为23%。水–气界面物质交换及污染物二次转化，其贡献率为17%。化肥施用、大气沉降和耕地草地等营养盐流失以及交通等组成的非点源，其贡献为12%。辽河流域以水田面积为主，占比达到47.2%，其次为林草地，水体和城镇占地面积大致相当，旱地面积占总面积的12.4%，可见水环境受农业发展的影响较为显著[11]。辽河流域水质处于轻度污染，除了缘于历史经济发展导致的水质"基础差"，还受流域内水资源差异大和点源面源复合型污染治理难度高等因素影响[22]。

4 结论

2021年，辽东湾入海河流的水质超标指标主要是COD_{Mn}、AN、TP和TN，其他指标符合I类地表水水质标准。TN/TP比值较高（168.2 ± 7.79），严重偏离Redfield比值，陆源高含量氮和低含量磷的持续输入是造成辽东湾海水TN/TP升高的主要因素。非汛期DO浓度、EC、AN浓度和TN浓度显著高于汛期，而pH、浊度、COD_{Mn}和TP浓度显著低于汛期。浑太河的COD、TP和重金属以及辽河与东北沿渤海诸河的TN和AN浓度较高。河口的有机物、营养盐和重金属浓度存在明显的水期和地域差异，这受河流穿行的农业区及域内工业企业分布等因素的影响。2021年辽东湾入海河流向渤海输入3.63×10^4 t TN、1 608.5 t TP、14.8×10^4 t COD和221.9 t石油类，Hg、Cd、Pb、As和Cr^{6+}入海通量分别为0.264 t、0.253 t、1.978 t、20.434 t和31.651 t。研究区主要的水污染源按照其贡献大小依次为生活污水和工业废水、水动力条件等水文因素所致的污染源、水–气界面物质交换及二次转化源和农田地表径流与交通运输产生的非点源。辽东湾沿岸入海河流的营养盐输入是其水体富营养化的重要因素。

参考文献：

[1] 祝雅轩, 裴绍峰, 张海波, 等. 莱州湾营养盐和富营养化特征与研究进展[J]. 海洋地质前沿, 2019, 35(4): 1−9.
Zhu Yaxuan, Pei Shaofeng, Zhang Haibo, et al. Characteristics and research progress of nutrients and eutrophication in Laizhou Bay, China[J]. Marine Geology Frontiers, 2019, 35(4): 1−9.

[2] Wu Guanghong, Qin Renjie, Luo Wei. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Bohai Sea: a review of their distribution, sources, and risks[J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2022, 18(6): 1705−1721.

[3] Sun Conghui, Wei Qi, Ma Lixia, et al. Trace metal pollution and carbon and nitrogen isotope tracing through the Yongdingxin River Estuary in Bohai Bay, northern China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 115(1/2): 451−458.

[4] 吴光红, 李万庆, 郑洪起. 渤海天津近岸海域水污染特征分析[J]. 海洋学报, 2007, 29(2): 143−149.
Wu Guanghong, Li Wanqing, Zheng Hongqi. Water pollution characteristics in Tianjin sea area of the Chinese Bohai Bay[J]. Haiyang Xuebao, 2007, 29(2): 143−149.

[5] 吴念, 刘素美, 张桂玲. 黄河下游调水调沙与暴雨事件对营养盐输出通量的影响[J]. 海洋学报, 2017, 39(6): 114−128.
Wu Nian, Liu Sumei, Zhang Guiling. Impacts of water-sediment regulation and rainstorm events on nutrient transports in the lower Huanghe River[J]. Haiyang Xuebao, 2017, 39(6): 114−128.

[6] 陈月琴, 罗维, 孙聪慧, 等. 秦皇岛近岸海域潮间带砂质沉积物中微塑料和重金属污染特征[J]. 海洋学报, 2020, 42(4): 113−121.
Chen Yueqin, Luo Wei, Sun Conghui, et al. Pollution characteristics of micro plastics and heavy metals in the intertidal zone sandy sediments of the offshore area of Qinhuangdao[J]. Haiyang Xuebao, 2020, 42(4): 113−121.

[7] 松辽水利委员会. 2021年松辽流域水资源公报[R]. 沈阳: 松辽水利委员会, 2022: 1−6.
Songliao River Water Resources Commission. Bulletin of water resources in Songliao Basin in 2021[R]. Shenyang: Songliao River Water Resources Commission, 2022: 1−6.

[8] Haji Gholizadeh M, Melesse A M, Reddi L. Water quality assessment and apportionment of pollution sources using APCS-MLR and PMF receptor modeling techniques in three major rivers of South Florida[J]. Science of the Total Environment, 2016, 566−567: 1552−1567.

[9] 中华人民共和国生态环境部. 2021年中国海洋生态环境状况公报[R/OL]. [2023−01−06]. https://english.mee.gov.cn/Resources/Reports/.
Ministry of Ecology and Environment the People's Republic of China. Bulletin of marine ecology and environment status of China in 2021[R/OL]. [2023−01−06]. https://english.mee.gov.cn/Resources/Reports/.

[10] 杨建斌, 姚鹏, 张晓华. 南海北部神狐海域营养盐浓度与结构的分布特征及影响因素[J]. 海洋学报, 2020, 42(10): 132−143.
Yang Jianbin, Yao Peng, Zhang Xiaohua. The distribution and controlling factors of the concentration and structure of dissolved inorganic nutrients in the Shenhu Area, northern South China Sea[J]. Haiyang Xuebao, 2020, 42(10): 132−143.

[11] 杨永利. 辽河流域河流水质综合评价[J]. 水资源开发与管理, 2021(1): 28−32, 56.
Yang Yongli. Comprehensive evaluation of river water quality in Liaohe River Basin[J]. Water Resources Development and Management, 2021(1): 28−32, 56.

[12] 刘彦龙, 郑易安. 黄河干流水质评价与时空变化分析[J]. 环境科学, 2022, 43(3): 1332−1345.
Liu Yanlong, Zheng Yian. Water quality assessment and spatial-temporal variation analysis in Yellow River Basin[J]. Environmental Science, 2022, 43(3): 1332−1345.

[13] 赵紫涵, 宋贵生, 赵亮. 秦皇岛外海夏季溶解氧与pH的变化特征分析[J]. 海洋学报, 2020, 42(10): 144−154.
Zhao Zihan, Song Guisheng, Zhao Liang. Characteristics of dissolved oxygen and pH variations in summer off the Qinhuangdao[J]. Haiyang Xuebao, 2020, 42(10): 144−154.

[14] 杨凡, 杨正健, 纪道斌, 等. 三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素*a*和营养盐的空间分布特征[J]. 环境科学, 2019, 40(11): 4944−4952.
Yang Fan, Yang Zhengjian, Ji Daobin, et al. Spatial distribution characteristics of chlorophyll-*a* and nutrient salts in tributaries of different river sections in the Three Gorges Reservoir area during the flood season[J]. Environmental Science, 2019, 40(11): 4944−4952.

[15] 毕业亮, 王华彩, 夏兵, 等. 雨源型城市河流水污染特征及水质联合评价: 以深圳龙岗河为例[J]. 环境科学, 2022, 43(2): 782−794.
Bi Yeliang, Wang Huacai, Xia Bing, et al. Pollution characterization and comprehensive water quality assessment of rain-source river: a case study of the Longgang River in Shenzhen[J]. Environmental Science, 2022, 43(2): 782−794.

[16] 冯爱萍, 王雪蕾, 徐逸, 等. 基于DPeRS模型的海河流域面源污染潜在风险评估[J]. 环境科学, 2020, 41(10): 4555−4563.
Feng Aiping, Wang Xuelei, Xu Yi, et al. Assessment of potential risk of diffuse pollution in Haihe River Basin based using DPeRS model[J]. Environmental Science, 2020, 41(10): 4555−4563.

[17] 韩谞, 潘保柱, 陈越, 等. 黄河水环境特征与氮磷负荷时空分布[J]. 环境科学, 2021, 42(12): 5786−5795.
Han Xu, Pan Baozhu, Chen Yue, et al. Characteristics of water environment and spatial-temporal distribution of nitrogen and phosphorus load in the Yellow River[J]. Environmental Science, 2021, 42(12): 5786−5795.

[18] Lü Xiaoqian, Xu Hao, Zhao Sheng, et al. The green tide in Yingkou, China in summer 2021 was caused by a subtropical alga—*Ulva meridionalis* (Ulvophyceae, Chlorophyta)[J]. Journal of Oceanology and Limnology, 2022, 40(6): 2354−2363.

[19] Chen Yueqin, Song Qiuyang, Pan Ling, et al. Trace metals, organic carbon and nutrients in the Beidagang Wetland Nature Reserve, northern China[J]. PLoS One, 2018, 13(10): e0204812.

[20] Chen Quanrui, Fan Jingfeng, Su Jie, et al. Spatial distribution characteristics of bacterial community structure and gene abundance in sediments of the Bohai Sea[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2020, 39(2): 69−78.

[21] 王菊英, 郑楠, 马德毅. 近海生态系统的人为营养盐输入及其控制对策浅析[J]. 海洋学报, 2020, 42(6): 1−8.
Wang Juying, Zheng Nan, Ma Deyi. Anthropogenic inputs of nutrients to coastal ecosystem and mitigation actions[J]. Haiyang Xuebao, 2020, 42(6): 1−8.

[22] 嵇晓燕, 侯欢欢, 王姗姗, 等. 近年全国地表水水质变化特征[J]. 环境科学, 2022, 43(10): 4419−4429.
Ji Xiaoyan, Hou Huanhuan, Wang Shanshan, et al. Variation characteristics of surface water quality in China in recent years[J]. Environmental Science, 2022, 43(10): 4419−4429.

Spatial-temporal variation of water quality and pollutant source analysis in rivers along Liaodong Bay

Wu Guanghong[1], Qiu Mengxuan[1], Li Jianling[1], Luo Wei[2]

(1. *Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Environment*, *Tianjin Normal University*, *Tianjin* 300387, *China*; 2. *Laboratory of Solid Waste Treatment and Recycling*, *Research Center for Eco-Environmental Sciences*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100085, *China*)

Abstract: Based on the dataset of 120 water quality monitoring sites (including 16 coastal sites) in rivers along Liaodong Bay, the principal component analysis-multiple linear regression (PCA-MLR) model was used to study the pollution characteristics and flux of organic matter, nutrients and heavy metals, and analyze their possible sources. The pollutants exceeding the first grade of Environmental Quality Standards for Surface Water were COD_{Mn}, AN concentration. TP concentration and TN concentration, and other water quality parameters met the standard. The TN/TP ratios were high and seriously deviated from the Redfield ratio. The input of high N and low P load from terrestrial sources was the main factor causing the increase of TN/TP in Bohai Sea. DO concentration, EC, AN concentration and TN concentration in non-flood season increased significantly than in flood season, while pH, turbidity, COD_{Mn} and TP concentration in non-flood season decreased significantly than in flood season. The concentrations of organic matter and nutrients in estuaries were affected by factors such as the agricultural areas that rivers flowed, while the concentrations of heavy metals were related to the distribution of industrial enterprises in the region. The annual fluxes of TN, TP, COD, AN and petroleum pollutant into Liaodong Bay were 3.63×10^4 t, 1 608.5 t, 14.8×10^4 t, 3 086.6 t and 221.9 t, respectively, and the fluxes of Hg, Cd, Pb, As and Cr^{6+} were 0.264 t, 0.253 t, 1.978 t, 20.434 t and 31.651 t, respectively. According to their contribution, the main pollution sources were domestic sewage and industrial wastewater, sources caused by hydrological factors (hydrodynamic conditions, etc.), water-gas interface pollutants exchange and secondary sources, non-point sources of farmland runoff and transportation.

Key words: water quality; sources analysis; PCA-MLR model; flux; Liaodong Bay