

技术报告

小清河口氮磷营养物基准制定*

王司玉¹, 隋修国¹, 李正炎^{1,2**}

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 2. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 本文采用频数分布法和压力-响应模型法分别推导小清河口营养物基准, 其中频数分布法根据河口所有监测站位营养物浓度的下第 5 个百分点作为基准值; 压力-响应模型法选取小清河口三种常见赤潮藻中肋骨条藻(*Skeletonema costatum*)、赤潮异弯藻(*Heterosigma akashiwo*)和微型原甲藻(*Prorocentrum minimum*)为实验对象, 建立河口营养物水平与浮游藻生长之间的压力响应关系模型并推导生态基准值。频数分布法得出的小清河口总氮(TN)、总磷(TP)、溶解无机氮(DIN)和活性磷酸盐(SRP)基准值分别为 5.18、0.14、3.33 和 0.015 mg/L。由于小清河口氮污染严重, 现场调查得到的 TN 和 DIN 均值均远超我国地表水环境质量标准 IV 类值(1.5 mg/L)和海水水质标准 IV 类值(0.5 mg/L), 因此频数分布法推导的 TN 和 DIN 基准值不推荐为小清河口营养物基准值。压力-响应模型法推导的四种营养物基准值分别为 0.23、0.059、0.17 和 0.020 mg/L, 该值可作为小清河口营养物基准推荐值, 以期对小清河口营养物标准制定和生态风险评估提供科学依据。

关键词: 河口营养物基准; 小清河口; 压力-响应模型; 频数分布法

中图法分类号: X524

文献标志码: A

文章编号: 1672-5174(2021)07-131-10

DOI: 10.16441/j.cnki.hdxh.20200073

引用格式: 王司玉, 隋修国, 李正炎. 小清河口氮磷营养物基准制定[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2021, 51(7): 131-140

Wang Siyu, Sui Xiuguo, Li Zhengyan. Approach of nutrient criteria establishment for the Xiaoqing River estuary[J]. Periodical of Ocean University of China, 2021, 51(7): 131-140

水质基准是制定水质标准的科学依据, 也是水环境保护和管理的重要组成部分^[1]。目前, 世界上许多发达国家和组织已具备有相对完善的水质基准文件和管理体系^[2-8], 而中国关于水质基准的研究起步较晚, 近十余年来才开始进行系统研究。2017 年, 生态环境部根据我国水环境区系特征颁布了《湖泊营养物基准制定技术指南》(HJ 838—2017), 但有关我国河口区域的水质基准文件仍在积极探索中。

河口是河流和海洋之间的生态交错区, 由于其生态系统脆弱性, 河口对营养物比较敏感, 导致许多河口呈现明显富营养化特征^[9]。河口富营养化已成为困扰许多国家的环境问题^[10-11], 不仅影响水域的生物完整性, 还可能通过有害藻类和病原体暴发等方式危害公共健康^[12]。因此, 尽快制定符合我国国情的河口营养物基准尤为重要。

近年来, 小清河氮磷营养物污染严重^[13-14], 研究表明小清河口营养物输入是引起莱州湾富营养化问题的

主要原因之一^[15-16]。本文根据小清河口的现场调查数据, 结合实验室模拟研究, 分别采用频数分布法和压力-响应模型法推导出了小清河口总氮(TN)、总磷(TP)、溶解无机氮(DIN)和活性磷酸盐(SRP)的基准值, 旨在为我国河口营养物基准的制定提供技术方法参考。

1 研究区域和数据来源

小清河发源于山东省济南市, 于潍坊寿光市境内的羊口镇以东注入莱州湾, 全长 233 km, 流域面积约 10 336 km², 流经济南市、淄博市、滨州市、东营市和潍坊市五个地级市, 感潮段位置为从石村(具体位置见图 1)到入海口, 全长约 70 km。本文数据来源于 2009—2017 年山东入海河流监测资料和中国海洋大学现场调查数据, 现场调查时间为 2018 年 5、8、10、12 月及 2019 年 5、8 月, 调查时间涵盖小清河口枯水期、丰水期和平水期, 采样站位共 11 个(见图 1)。由于现场监测条件的局限性, 本文监测站点均布设在小清河入海口附近,

* 基金项目: 国家重点研究发展计划项目(2018YFC1407601)资助

Supported by the National Key Research and Development Program of China(2018YFC1407601)

收稿日期: 2020-03-10; 修订日期: 2020-05-09

作者简介: 王司玉(1993-), 女, 硕士生。E-mail: wsy550200759@163.com

** 通讯作者: E-mail: zhengyan@ouc.edu.cn

因此本文监测数据仅代表小清河入海口附近水质状况,各指标具体监测方法见表1。本文根据美国环保署发布的《河口近岸水体营养物基准技术指南》^[12]和我国

生态环境部发布的《湖泊营养物基准制定技术指南》(HJ 838—2017)确定了 TN、TP、DIN、SRP 为营养物压力指标,浮游藻生物量为营养物响应指标。

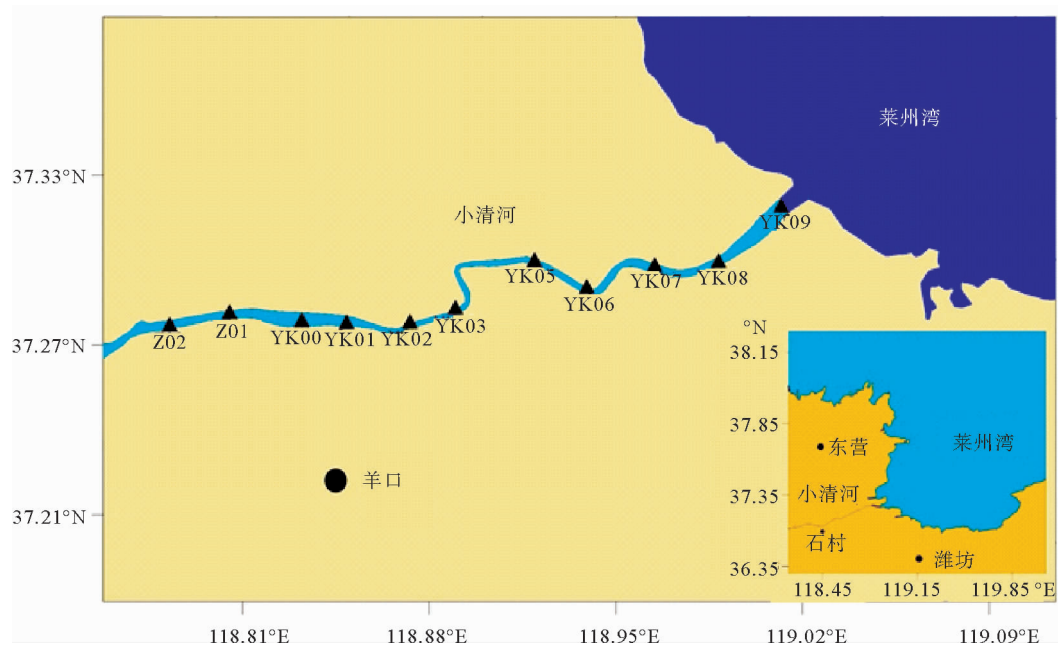


图1 小清河入海口采样站位图

Fig.1 Sampling stations of Xiaoqing River estuary

表1 水文和水质各指标分析方法

Table 1 Methods for hydrology and waer quality, hdex analysis index

指标 Index	分析方法 Analysis method	方法来源 Reference
温度 T	哈希多参数水质仪	[17]
盐度 S	哈希多参数水质仪	[17]
pH	哈希多参数水质仪	[17]
TN	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	[18]
TP	碱性过硫酸钾消解钼酸铵分光光度法	[19]
氨氮 Amonia	纳氏试剂比色法	[20]
亚硝酸盐 Nitrite	分光光度法	[21]
硝酸盐 Nitrate	镉柱还原法	[17]
活性磷酸盐 Phosphate	钼酸铵分光光度法	[19]

2 研究方法

2.1 频数分布法

频数分布法适用于未受人类影响或受影响较小的研究区域,参照状态可寻,参照点营养物监测资料充足。选取营养物指标频数分布曲线的上或下第25个百分点对应值为推荐基准值,对受污染严重的区域,则选取上或下第5个百分点对应值为推荐基准值,以期

能恢复到受污染之前的自然状态^[12, 22-24]。由于近几年小清河入海口受污染较严重,本文选取了营养物指标频数分布曲线的下第5个百分点对应值作为小清河入海口营养物基准值。

2.2 压力-响应模型法

2.2.1 压力-响应模型的建立 压力-响应模型是根据历史数据和现状观测数据,针对水域特点,构建概念模型来表征营养物的生态响应,从而表达压力变量和响

应变量之间的关系,进而推导营养物的基准值^[25]。该模型已在国内外推导营养物基准方面得到了广泛应用^[25-27],中国生态环境部 2017 年颁布的《湖泊营养物基准制定技术指南》(HJ 838—2017)中也采纳了此方法。

浮游藻生长一般经历延缓期、指数生长期、稳定期三个时期,因此其生长曲线通常呈现“S”型^[28],常见的“S”型生长模型主要有 Logistic、Sgompertz、Brody、Bertalanffy 等^[28-30], R^2 检验是评价模型拟合优度的常用方法, R^2 越接近于 1,代表模型拟合效果越好^[28,29]。本文根据拟合效果,选取 S-logistic2 模型($R^2 > 0.95$)来描述浮游藻的生长情况,具体形式如下:

$$B_t = \frac{B_f}{1 + \frac{B_f - B_0}{B_0} e^{-\mu_{\max} t}}$$

式中: B_t 为 t 时刻(d)浮游藻的生物量(mL^{-1}); B_f 为终止生物量(mL^{-1}); B_0 为浮游藻初始生物量(mL^{-1}); μ_{\max} 为浮游藻最大生长速率($\text{mL}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$); t 为培养时间(d);参数 B_f 为浮游藻的最大生物量,其值基本不受浮游藻的初始量 B_0 和其生理状态影响^[29,30]。

推导河口营养物基准值过程中,需要考虑水生态系统(主要是浮游植物)对营养物的敏感性,即水生态系统对营养物变化的敏感程度。本文中此项指标以浮游植物生物量随营养物浓度变化的增量来表示^[12,29,28]。根据已有研究^[31-32],本文选取三种莱州湾河口近岸常见赤潮藻,中肋骨条藻(*Skeletonema costatum*)、赤潮异弯藻(*Heterosigma akashiwo*)和微型原甲藻(*Prorocentrum minimum*)为研究对象,藻种均购于上海光语生物科技有限公司。

根据受试藻类生长情况,将每种藻类生长数据分别代入 Logistic、Sgompertz、Boltzmann 和 Hill1 模型中进行拟合,依据模型拟合的决定系数(R^2)、均方根(RMSE)、残差平方和(SSE)以及 K-S 检验结果,结合专业判断,分别确定了三种浮游藻在不同营养物浓度条件下最优拟合模型(见表 2),取曲线的拐点 x_0 为营养物生态基准值。

Sgompertz 模型公式为:

$$B_f = a e^{-e^{-k(x-x_0)}}$$

Boltzmann 模型公式为:

$$B_f = b + \frac{a-b}{1 + e^{\frac{x-x_0}{c}}}$$

Hill1 模型公式为:

$$B_f = a + (b-a) \frac{x^c}{x_0^c + x^c}$$

式中: a 、 b 、和 c 是方程参数; x 为营养物浓度(mg/L)。

表 2 各藻种在不同营养物浓度条件下的最优拟合模型
Table 2 Fitting models of different algae species under different nutrient concentration conditions

藻种 Algae	固 N 组 Nitrogen fixation group	固 P 组 Phosphorus fixation group
中肋骨条藻 ^①	Sgompertz	Boltzmann
赤潮异弯藻 ^②	Boltzmann	Boltzmann
微型原甲藻 ^③	Hill1	Boltzmann

Note: ①*Skeletonema costatum*; ②*Heterosigma akashiwo*; ③*Prorocentrum minimum*.

2.2.2 浮游藻的培养 实验采用人工海水培养浮游藻,盐度为 29 ± 1 ,人工海水放入 1 L 锥形瓶中,在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 高压灭菌锅中消毒 30 min 自然冷却后使用。培养液 50 mL 置于 150 mL 锥形瓶中放入光照培养箱中培养,培养温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$,光照强度为 $3\ 000 \sim 5\ 000 \text{ Lux}$,光暗比为 12L : 12D。营养盐浓度梯度设置为 7 或 8 组(包括对照组),每组设置 3 个平行样本。每天摇晃培养瓶 3~4 次,防止浮游藻聚集。

实验共分为两组,氮组实验固定磷浓度,磷组实验固定氮浓度,分别用 NaNO_3 和 NaH_2PO_4 调节培养液氮磷营养盐浓度。结合我国《海水水质标准》(GB 3097—1997)^[33]中 DIN、SRP 的标准值,以及不同氮磷浓度比对浮游藻生长的影响^[34-35],本文室内模拟实验的氮磷浓度设置见表 3 和 4。其他营养液按照 f/2 培养基配方^[36]加入。

2.2.3 浮游藻生物量测定 浮游藻生物量测定有多种方法^[37-38],本文根据实验室具体情况和操作条件,选择使用流式细胞仪测定浮游藻生物量。

每天同一时间,每个样品取 1 mL 培养液,用流式细胞仪测定 1 mL 培养液中浮游藻的生物量,每个样本叶绿素 a 细胞含量均出现下降时实验结束。

2.2.4 生态学基准值推导 本文室内模拟实验共设立 7 或 8 个氮(磷)营养液浓度梯度,每个梯度设置 3 个平行样。培养 n 天,每个梯度每个平行样的所有数据设为一组,则每组有 n 个数据。每组数据参数 B_f 的值可通过 S-logistic2 模型拟合得到。通过 Matlab 数学软件,运用 Bootstrap 自助随机抽样方法^[29,39]从每个梯度中随机抽取 B_f 值,抽得的 7 或 8 组数据构成一套数据,共可获得 3^7 或 3^8 组数据。随机抽取其中 200 组数据进行参数估计,可以获得 200 个模型参数 x_0 估计值。运用 SPSS 软件对 200 个参数 x_0 进行分布统计,将其数据分布的中位数作为营养盐生态基准值,并将其 97.5 和 2.5 百分比值分别作为生态基准的 95% Bootstrap 置信区间的上下限^[29]。

表3 固定氮实验组中的氮磷营养物浓度

Table 3 Experimental nitrogen and phosphorus concentration of fixed nitrogen group (mg · L⁻¹)

N组 Nitrogen group			P组 Phosphorus group				
2.00	0	0.050	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30

表4 固定磷实验组中的氮磷营养物浓度

Table 4 Experimental nitrogen and phosphorus concentration of fixed phosphorus group (mg · L⁻¹)

P组 Phosphorus group				N组 Nitrogen group				
0.050	0	0.30	0.50	0.70	0.90	1.10	1.30	1.50

3 结果与讨论

3.1 频数分布法

对现场监测和历史资料得到的 TN、TP、DIN、SRP 数据进行频数分布分析,用 SPSS 软件做出各营养物指

标的频数分布直方图(见图 2)。

对所有现场调查数据和历史资料进行频数分析和正态分布曲线拟合,选取频数分布曲线的 5%、25%、75%、95% 作为频数分布的关键点,分析结果见表 5。

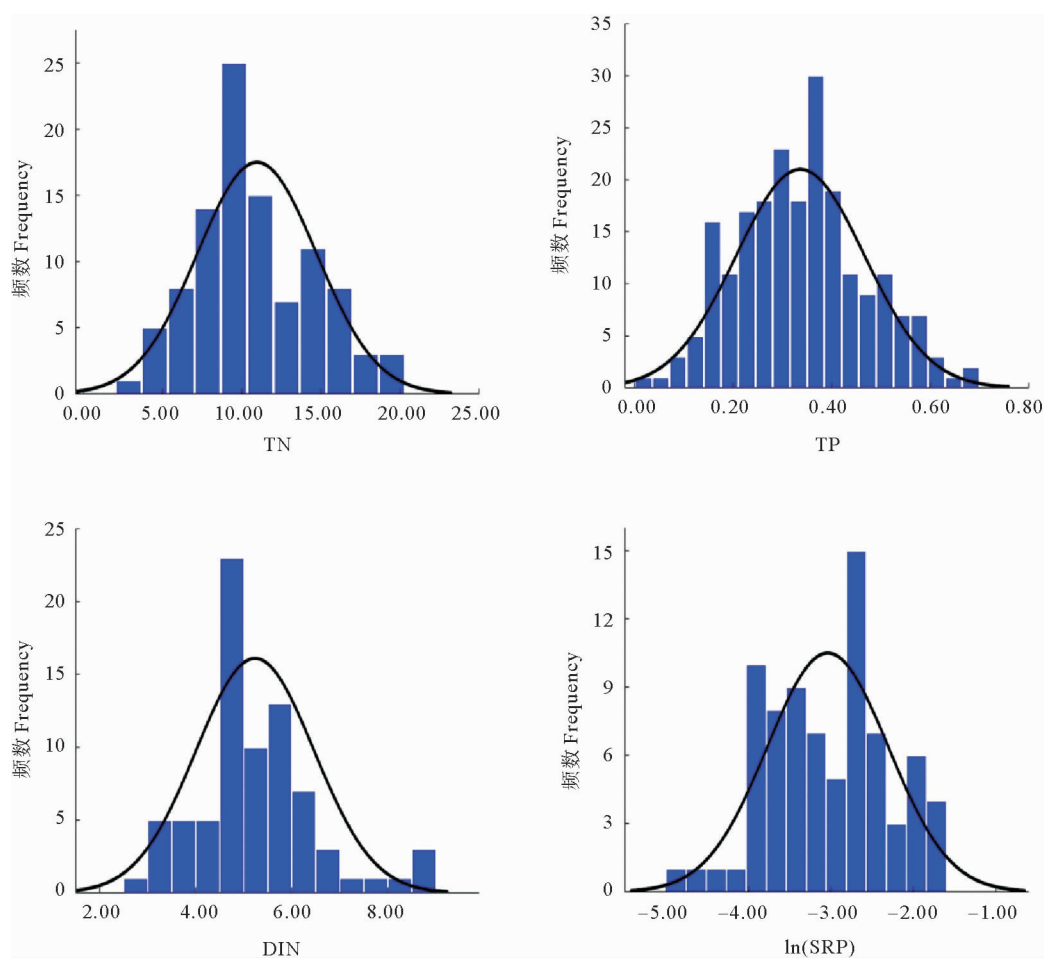


图2 小清河口营养物频数分布曲线

Fig.2 Frequency distribution curves of nutrients in Xiaqing River estuary

表5 小清河口营养物频数分布统计
Table 5 Frequency distribution results of nutrients in Xiaoqing River Estuary (mg · L⁻¹)

指标 Index	百分位 Percentile/%				平均值 Average	最小值 Min	最大值 Max	样本量 Sample
	5	25	75	95				
TN	5.18	8.43	13.75	18.39	10.96	3.33	20.00	100
TP	0.14	0.24	0.41	0.58	0.34	0.03	0.68	213
DIN	3.33	4.60	5.84	8.05	5.23	2.71	8.69	78
SRP	0.015	0.026	0.078	0.16	0.048	0.008	0.17	78

研究表明,小清河流域营养物污染严重^[40-41],因此本文选取各营养物指标频数分布曲线的下第5个百分点对应值作为频数分布法的基准值,即TN为5.18 mg/L;TP为0.14 mg/L;DIN为3.33 mg/L;SRP为0.015 mg/L。

由图2和表5可知,小清河口TN的平均值为10.96 mg/L,远大于我国地表水IV类标准(1.5 mg/L)^[42];DIN的平均值为5.23 mg/L,也远大于我国海水IV类标准(0.5 mg/L)^[33]。由此可见,小清河口氮污染严重,因此频数分布法得出的TN、DIN基准值结果不合理,本文不推荐其作为小清河口TN和DIN的基准参考值。

3.2 压力-响应模型法

3.2.1 确定小清河口SRP/TP和DIN/TN的比值

浮游藻主要吸收溶解无机态的营养物,室内模拟实验所用的培养液中95%以上都是无机态营养物,因此室内培养方法进行模拟得到的是溶解无机氮(DIN)和活性磷酸盐(SRP)的基准值^[29]。根据现场监测数据,得出15组DIN/TN和SRP/TP的比值,进而可以推导出小清河口受污染情况下TN、TP的基准值。

由图3可知,DIN/TN和SRP/TP的比值相对比较集中,DIN/TN比值基本在0.7左右,SRP/TP的比值基本在0.3左右。两组比值的中位数和平均值都相差不大,说明基本符合正态分布。本文取其中位数0.76和0.34分别作为小清河口DIN/TN和SRP/TP的比值,根据实验室模拟得到的DIN和SRP的生态基准值结果,可以推导出TN、TP的生态基准值。

3.2.2 浮游藻生长曲线 根据实验结果,得出三种浮游藻在不同氮磷浓度下生物量与时间(t)的关系如图4所示。结果可见,浮游藻的生长曲线基本符合“S”型,当SRP浓度固定在0.050 mg/L,DIN浓度在0~0.30 mg/L范围内变化时,浮游藻最终生物量随DIN浓度增加而逐渐增大;DIN浓度在0.30~1.50 mg/L范围内变化时,浮游藻最终生物量随DIN浓度增加不大。当DIN浓度固定在2.00 mg/L,SRP浓度在0~0.15 mg/L范围内变化时,浮游藻最终生物量随SRP浓度

增加而不断增大;SRP浓度在0.15~0.30 mg/L范围内变化时,浮游藻最终生物量随SRP浓度增加也基本相差不大甚至有所下降,这可能是由于不同氮磷浓度比对浮游藻生长的限制作用,由此也可以说明浮游藻对水体中氮、磷的吸收不仅与其浓度有关,也与它们之间的比值有关。

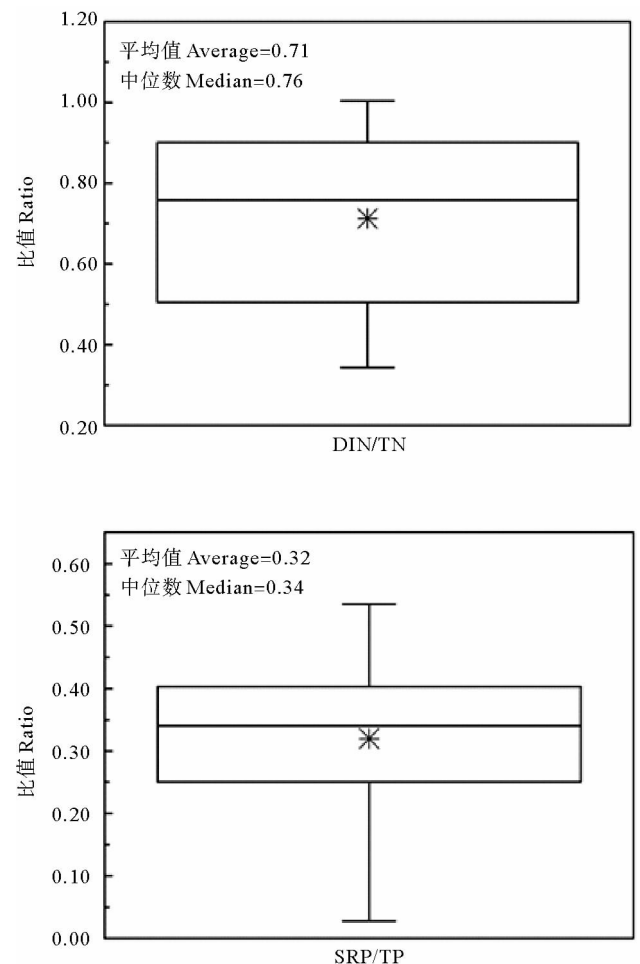


图3 小清河口DIN/TN、SRP/TP的比值分布箱形图
Fig.3 Ratio of DIN/TN,SRP/TP in Xiaoqing River estuary

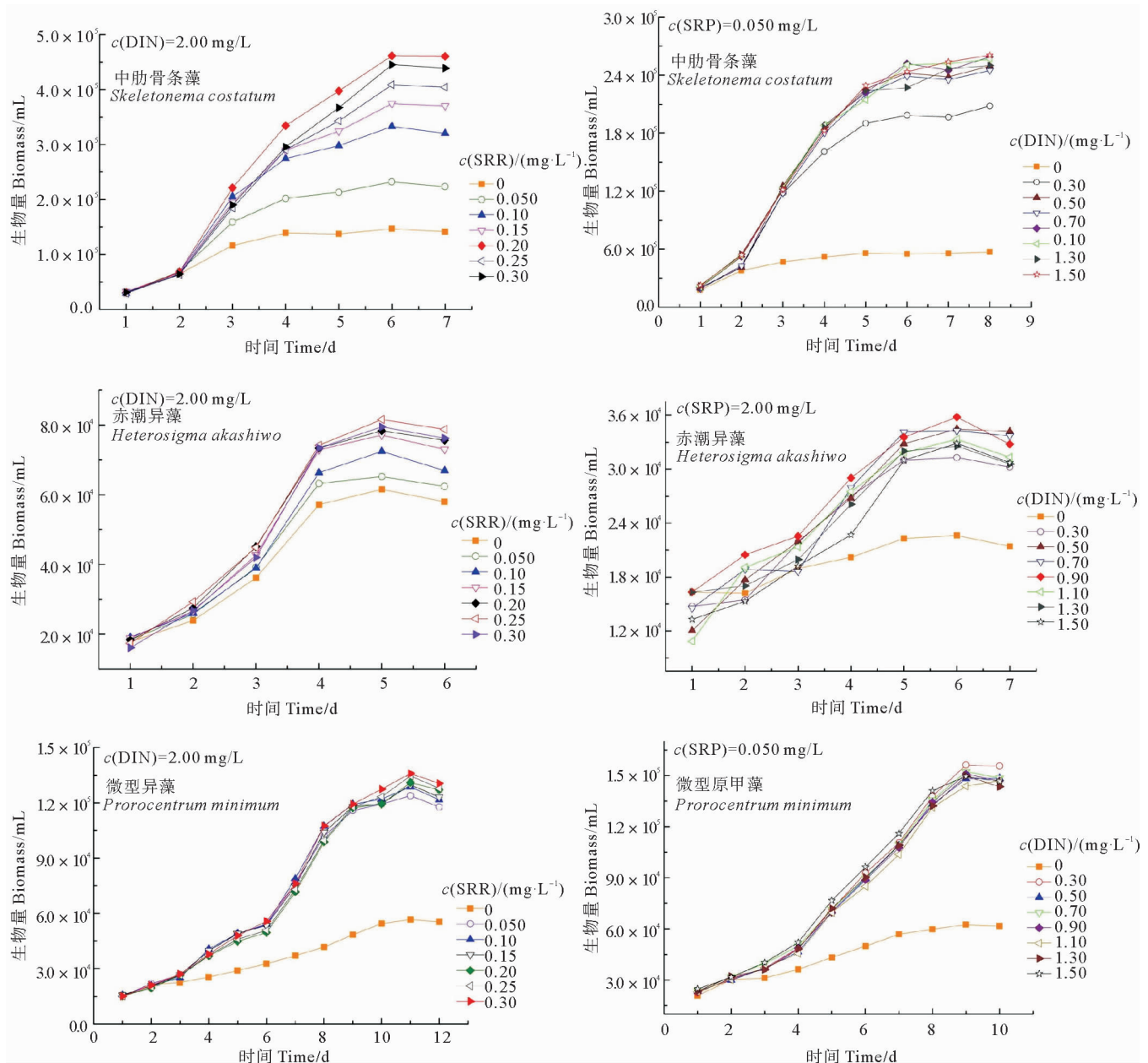


图4 不同氮磷浓度条件下三种浮游藻生长曲线图

Fig.4 Growth curve of three types of phytoplankton in different nitrogen and phosphorus concentrations

3.2.3 营养物基准推导 由表6和7可知,中肋骨条藻、赤潮异弯藻和微型原甲藻的DIN生态响应值分别为0.29、0.29和0.17 mg/L,SRP生态响应值分别为0.020、0.085和0.030 mg/L;本文选取最敏感的浮游藻生态响应值作为小清河口营养盐的基准推荐值,得到小清河口DIN的生态基准值为0.17 mg/L,SRP的生态基准值为0.020 mg/L。根据小清河口DIN/TN和SRP/TP的比值0.76和0.34,可以得到TN和TP的生态基准值分别为0.23和0.059 mg/L。本文的DIN推荐基准值接近海水水质I类标准值(0.2 mg/L)^[33],SRP基准值在海水水质I类(0.015

mg/L)和II类(0.03 mg/L)标准值之间^[33],TN基准值介于地表水环境质量I类(0.2 mg/L)和II类(0.5 mg/L)标准值之间^[42],TP基准值介于地表水环境质量I类(0.015 mg/L)和II类(0.1 mg/L)标准值之间^[42]。

由于实验条件、实验材料等的局限性,本文仅选取莱州湾河口近岸常见的三种赤潮藻进行研究,而在自然环境中,浮游藻的生物量和多样性会随着营养物等环境因素发生复杂变化,因此后续的研究中可进一步运用包含多种浮游植物、浮游动物和鱼类等水生生物的微宇宙系统开展模拟试验,以更接近河口区域的真实环境。

表 6 小清河口氮的生态基准值
Table 6 Derivation of ecological criteria of nitrogen in Xiaoqing River estuary (mg · L⁻¹)

浮游藻 Phytoplankton	浮游藻生态响应值 Ecological response of phytoplankton	置信区间 Confidence interval	
		下限 Lower limit	上限 Upper limit
中肋骨条藻 <i>Skeletonema costatum</i>	0.29	0.18	0.30
赤潮异弯藻 <i>Heterosigma akashiwo</i>	0.29	0.19	0.32
微型原甲藻 <i>Prorocentrum minimum</i>	0.17	0.15	0.28
DIN 生态基准值 Criteria	0.17	0.15	0.28
TN 生态基准值 Criteria	0.23	0.20	0.36

表 7 小清河口磷的生态基准值
Table 7 Derivation of ecological criteria of phosphorus in Xiaoqing River estuary (mg · L⁻¹)

浮游藻 Phytoplankton	浮游藻生态响应值 Ecological response of phytoplankton	置信区间 Confidence interval	
		下限 Lower limit	上限 Upper limit
中肋骨条藻 <i>Skeletonema costatum</i>	0.020	0.020	0.030
赤潮异弯藻 <i>Heterosigma akashiwo</i>	0.085	0.010	0.100
微型原甲藻 <i>Prorocentrum minimum</i>	0.030	0.030	0.040
SRP 生态基准值 Criteria	0.020	0.020	0.030
TP 生态基准值 Criteria	0.059	0.059	0.089

3.3 不同研究方法所得结果比较

根据公开文献报道,国内不同河口的营养物基准值见表 8。可见本文推导出的小清河口 DIN、SRP、TN 和 TP 的基准值与同样采用压力-响应模型法得到的大辽河口生态基准值比较接近;本文频数分布法推导出的 SRP 和 TP 基准值与同样采用此方法得到的辽河口推荐基准值也较为接近。但本文用压力-响应模型法推导出的 DIN 和 TN 的基准值比运用频数分布法得出的

基准值低,原因可能是频数分布法是基于现场调查数据得出的结果,小清河口所在区域由于受污染比较严重,未受影响的参照点已难以找到,导致这些数据受人为活动影响比较大,因此本文采取压力-响应模型法推导出的结果作为小清河口营养物推荐基准值,即 TN 为 0.23 mg/L、TP 为 0.059 mg/L、DIN 为 0.17 mg/L、SRP 为 0.020 mg/L。

表 8 我国不同地区河口营养物推荐基准值的比较
Table 8 The comparison of recommended values for estuarine nutrient criteria in different regions of China (mg · L⁻¹)

研究区域 Regions	研究方法 Analysis method	DIN	SRP	TN	TP	参考文献 Reference
辽河口 Liao River estuary	频数分布法	0.77	0.029	1.11	0.037	[43]
大辽河口 Daliao River estuary	压力-响应模型法	0.235	0.037	0.363	0.124	[29]
大辽河口 Daliao River estuary	频数分布法	0.893	0.009	1.541	0.041	[29]
辽河口近岸海域 Liao River estuary and coastal area	频数分布法	0.11	0.006	0.19	0.032	[44]
小清河口 Xiaoqing River estuary	频数分布法	3.33(不推荐)	0.015	5.18(不推荐)	0.14	本研究
小清河口 Xiaoqing River estuary	压力-响应模型法	0.174	0.020	0.230	0.059	本研究

4 结论

本文基于现场监测资料和室内-模拟实验,探讨了小清河口氮磷营养物基准,得出以下主要结论:

(1)小清河口水域富营养化严重,尤其是 TN 和 DIN 浓度较高,根据《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002),TN 属于 IV 类水质;根据《海水水质标准》(GB 3097—1997),DIN 也属于 IV 类水质。

(2)根据现场监测数据,利用频数分布法推导的小清河口 TN、TP、DIN 和 SRP 基准值分别为 5.18、0.14、3.33 和 0.015 mg/L,由于小清河口氮污染严重,本文不推荐其作为营养物基准值。

(3)运用压力-响应模型法,通过建立小清河口营养物浓度与浮游藻生长之间的响应关系,得出小清河口 TN、TP、DIN 和 SRP 推荐基准值分别为 0.23、0.059、0.17 和 0.020 mg/L。

参考文献:

- [1] Feng C L, Li H, Yan Z F, et al. Technical study on national mandatory guideline for deriving water quality criteria for the protection of freshwater aquatic organisms in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 250: 1-7.
- [2] US EPA (US Environmental Protection Agency). National Recommended Water Quality Criteria: 2002[R]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency', Office of Water, Office of Science and Technology(4304T), 2002.
- [3] US EPA. National Recommended Water Quality Criteria [R]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency', Office of Water, Office of Science and Technology, 2009.
- [4] Anzecc A. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality[R]. Canberra: Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, 2000: 1-103.
- [5] European Chemicals Bureau. Technical Guidance Document on Risk Assessment-Part II[R]. Luxembourg: European Chemicals Bureau, 2003.
- [6] CCME A. Protocol for the Derivation of Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life[R]. Winnipeg, Manitoba: Canadian Council of Ministers of the Environment, 2007.
- [7] Van Vlaardingen P L A, Verbruggen E M J. Guidance for the Derivation of Environmental Risk Limits Within the Framework of 'International and National Environmental Quality Standards for Substances in the Netherlands' (INS). Revision 2007[R]. Netherland: National Institute for Public Health and the Environment, 2007.
- [8] World Health Organization (WHO). Guidelines for Drinking-Water Quality Incorporation 1st and 2nd Addenda[R]. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2008.
- [9] 李俊龙, 郑丙辉, 刘永, 等. 中国河口富营养化对营养盐负荷的敏感性分类[J]. *中国科学: 地球科学*, 2015, 45(4): 455-467. doi: 10.1007/s11430-014-5030-1.
Li J L, Zheng B H, Liu Y, et al. Classification of estuaries in China based on eutrophication susceptibility to nutrient load[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2015, 45(4): 455-467. doi: 10.1007/s11430-014-5030-1.
- [10] Rabalais N N. Nitrogen in aquatic ecosystems[J]. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2002, 31(2): 102-113.
- [11] Howarth R, Chan F, Conley D J, et al. Coupled biogeochemical cycles: eutrophication and hypoxia in temperate estuaries and coastal marine ecosystems[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2011, 9(1): 18-26.
- [12] US EPA. Nutrient Criteria Technical Guidance Manual: Estuarine and Coastal Marine Waters[R]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency', Office of Water, 2001.
- [13] 孙丕喜, 王波, 张朝晖, 等. 莱州湾海水中营养盐分布与富营养化的关系[J]. *海洋科学进展*, 2006(3): 329-335.
Sun P X, Wang B, Zhang Z H, et al. Relationship between Nutrient distribution and eutrophication in seawater of the Laizhou Bay [J]. *Advances in Marine Science*, 2006(3): 329-335.
- [14] 张雪. 近三十年莱州湾主要污染物时空变化及小清河口水质评价指标体系建立[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
Zhang X. Spatio-Temporal Variability of Principal Pollutants in Laizhou Bay in Nearly 30 Years and Establishment of Evaluation Index System in Water of Xiaoqing River Estuary[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [15] 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 Y X, Pei S F, Zhang H B, et al. Characteristics and research progress of Nutrients and eutrophication in Laizhou Bay, China [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2019, 35(4): 1-9.
- [16] 刘义豪, 杨秀兰, 靳洋, 等. 莱州湾海域营养盐现状及年际变化规律[J]. *渔业科学进展*, 2011, 32(4): 1-5.
Liu Y H, Yang X L, Jin Y, et al. Distribution and inter-annual variation of nutrients in Laizhou Bay[J]. *Progress in Fishery Science*, 2011, 32(4): 1-5.
- [17] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法第 3 版[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
National Environment Protection Agency, Editorial Board of Water and Wastewater Monitoring and Analysis Method. *Water and Wastewater Monitoring and Analysis Method*[M]. (3rd Edition). Beijing: China Environmental Science Press, 1989.
- [18] 国家环境保护部. GB/T 11894—1989, 水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
National Ministry of Environmental Protection. GB/T 11894—1989, Water Quality—Determination of Total Nitrogen—Alkaline Potassium Persulfate Digestion-UV Spectrophotometric Method[S]. Beijing: China Standards Press, 1989.
- [19] 国家环境保护部. GB/T 11893—1989, 水质总磷的测定钼酸铵分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
National Ministry of Environmental Protection. GB/T 11893—1989, Water Quality—Determination of Total Phosphorus—Ammonium Molybdate Spectrophotometric Method[S]. Beijing: China Standards Press, 1989.
- [20] 国家环境保护部. GB/T 7479—1987, 水质铵的测定纳氏试剂比色法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
National Ministry of Environmental Protection. GB/T 7479—1987, Water Quality—Determination of Ammonium—Nessler's

- Reagent Colorimetric Method[S]. Beijing: China Standards Press, 1987.
- [21] 国家环境保护部. GB/T 7493—1987, 水质亚硝酸盐氮的测定分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
National Ministry of Environmental Protection. GB/T 7493—1987, Water Quality-Determination of Nitrogen(Nitrite)-Spectrophotometric Method[S]. Beijing: China Standards Press, 1987.
- [22] US EPA (US Environmental Protection Agency). Nutrient Criteria Technical Guidance Manual: Rivers and Streams[R]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency', Office of Water, 2000.
- [23] US EPA. Nutrient Criteria Technical Guidance Manual: Lakes and Reservoirs[R]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency', Office of Water, 2000.
- [24] 夏青, 陈艳卿, 刘宪兵. 水质基准与水质标准[M]. 北京: 中国标准出版社, 2004: 362-365.
Xia Q, Chen Y Q, Liu X B. Water Quality Criteria and Water Quality Standards[M]. Beijing: Station Pres of China, 2004: 362-365.
- [25] 霍守亮, 马春子, 席北斗, 等. 湖泊营养物基准研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2017, 7(2): 125-133.
Huo S L, Ma C Z, Xi B D, et al. Progress in research on lake nutrient criteria[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2017, 7(2): 125-133.
- [26] US EPA. Using Stressor-Response Relationships to Derive numeric Nutrient Criteria[R]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency', Office of Water, 2010.
- [27] Thomas Heatherly II. Acceptable nutrient concentrations in agriculturally dominant landscapes: A comparison of nutrient criteria approaches for Nebraska rivers and streams[J]. Ecological Indicators, 2014, 45: 355-363.
- [28] 王修林, 邓宁宁, 祝陈坚, 等. 磷酸盐、硝酸盐组成对海洋赤潮藻生长的影响[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2004(3): 453-460.
Wang X L, Deng N N, Zhu C J, et al. Effect of Nutrients (Phosphate and Nitrate) composition on the growth of HAB Algae[J]. Periodical of Ocean University of China, 2004(3): 453-460.
- [29] 杨福霞. 大辽河口营养物基准值的制定方法及其影响因素研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
Yang F X. Approaches of Nutrient Criteria Establishment and its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [30] 梁文懂, 米本年邦. 绿藻的生长动力学及其模拟研究[J]. 武汉冶金科技大学学报(自然科学版), 1999(2): 26-28.
Liang W D, Toshikuni Y. Kinetics and simulation of culture of chlorella ellipsoidea[J]. Journal of Wuhan Yejin University of Science and Technology (Natural Science Edition), 1999(2): 26-28.
- [31] 于宁, 于建生, 吕振波, 等. 山东海域赤潮灾害特征及预警管理[J]. 生态学杂志, 2012, 31(5): 1272-1281.
Yu N, Yu J S, Lv Z B, et al. Disaster characteristics of harmful algal bloom and its early warning management in Shandong coastal waters[J]. Chinese Journal of Ecology, 2012, 31(5): 1272-1281.
- [32] 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 A, Lu X W, Luo H, et al. History, status and characteristics of red tide in Bohai Sea[J]. Marine Environmental Science, 2008, 27(S2): 1-5.
- [33] 国家环境保护部. GB 3097—1997, 海水水质标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
National Ministry of Environmental Protection. GB 3097—1997, Sea Water Quality Standard[S]. Beijing: China Standards Press, 1997.
- [34] 刘皓, 高永利, 殷克东, 等. 不同氮磷比对中肋骨条藻和威氏海链藻生长特性的影响[J]. 热带海洋学报, 2010, 29(6): 92-97.
Liu H, Gao Y L, Yin K D, et al. Effects of N and P ratio on the growth of two red tide diatom *Skeletonema costatum* and *Thalassiosira weissflogii*[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2010, 29(6): 92-97.
- [35] Redfield A C. The biological control of chemical factors in the environment[J]. American Scientist, 1958, 46(3): 205-221.
- [36] Robert R L Guillard, John H Ryther. Studies of marine planktonic diatoms: I. Cyclotella nana hustedt, and detonula confervacea (cleve) gran[J]. Canaian. Journal of Microbiology, 1962, 8(2): 229-239.
- [37] 董正臻, 董振芳, 丁德文. 快速测定藻类生物量的方法探讨[J]. 海洋科学, 2004(11): 1-2+5.
Dong Z Z, Dong Z F, Ding D W. A method of quick determination of algal biomass[J]. Marine Sciences, 2004(11): 1-2+5.
- [38] 李胜男, 王秀娟, 周建, 等. 利用流式细胞仪计数微型浮游生物的方法[J]. 湖泊科学, 2015, 27(5): 757-766.
Li S N, Wang X J, Zhou J, et al. Application of flowcytometry to enumerate small plankton[J]. Journal of Lake Sciences, 2015, 27(5): 757-766.
- [39] Mooney C F, Mooney C L, Mooney C Z, et al. Bootstrapping: A Nonparametric Approach to Statistical Inference[M]. Washington DC: Sage Publications, 1993.
- [40] 范新风, 韩美, 王磊, 等. 小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析[J]. 环境科学, 2020, 41(4): 1619-1628.
Fan X F, Han M, Wang L, et al. Analysis of water quality change and its driving factors of the Xiaoqing River estuary in recent ten years[J]. Environmental Science, 2020, 41(4): 1619-1628.
- [41] 崔燕, 张龙军, 罗先香, 等. 小清河水水质污染现状及富营养化评价[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2013, 43(2): 60-66.
Cui Y, Zhang L J, Luo X X, et al. Study on the water pollution and eutrophication in the Xiaoqing River estuary[J]. Periodical of Ocean University of China, 2013, 43(2): 60-66.
- [42] 国家环境保护部. GB 3838—2002, 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
National Ministry of Environmental Protection. GB 3838—2002, Environmental Quantity Standards for Surface Water[S]. Beijing: China Standards Press, 2002.
- [43] 苏静, 杨福霞, 苏荣国, 等. 辽河口营养物基准值的制定方法[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2016, 46(9): 78-84.
Su J, Yang F X, Su R G, et al. Approach of nutrient criteria establishment and application in the Liaohu estuary[J]. Periodical of Ocean University of China, 2016, 46(9): 78-84.
- [44] 胡莹莹, 王菊英, 张志锋, 等. 辽河口近岸海域水体营养物推荐基准值的制定方法[J]. 中国环境科学, 2011, 31(6): 996-1000.

Hu Y Y, Wang J Y, Zhang Z F, et al. Approach of nutrient criteria establishment and application in coastal area of Liaohe estuary

[J]. China Environmental Science, 2011, 31(6): 996-1000.

Approach of Nutrient Criteria Establishment for the Xiaoqing River Estuary

Wang Siyu¹, Sui Xiuguo¹, Li Zhengyan^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: In this paper, the frequency distribution method and stressor-response model method are used to derive the reference values of nutrients in the Xiaoqing River estuary. The frequency distribution method was based on the 5th percentile of nutrient concentrations at all monitoring stations in the Xiaoqing River estuary as the recommended reference value. The stressor-response model method was combined with field survey data to establish a stressor-response relationship model for phytoplankton and nutrients in the Xiaoqing River estuary. *Skeletonema costatum*, *Heterosigma akashiwo* and *Prorocentrum minimum* were used as the test species, and the ecological reference values of total nitrogen (TN), total phosphorus (TP), dissolved inorganic nitrogen (DIN), and soluble reactive phosphate (SRP) were derived for Xiaoqing River estuary. The reference values derived through the frequency distribution method were 5.18, 0.14, 3.33 and 0.015 mg/L, respectively. The reference values derived from the stressor-response model were 0.23, 0.059, 0.17 and 0.020 mg/L, respectively. The reference values of TN and DIN derived through the frequency distribution method were not recommended as nutrient criteria for the Xiaoqing River estuary, because the nitrogen concentrations in the estuary were much higher than the Grade IV level (1.5 mg/L) of the environmental quality standards for surface water and the Grade IV level (0.5 mg/L) of the seawater quality standards in China. Nevertheless, the reference values derived from the stressor-response model were recommended as the nutrient criteria, which could provide scientific basis for nutrition standard formulation and ecological risk assessment for the estuary.

Key words: estuarine nutrient criteria; Xiaoqing River estuary; stressor-response model; frequency distribution method

责任编辑 庞 旻