

庄文智, 陶舒琴, 王爱军, 等. 九龙江河口水体粪类有机质污染时空变化特征研究[J]. 海洋学报, 2023, 45(7): 158–167, doi:10.12284/hyxb2023117

Zhuang Wenzhi, Tao Shuqin, Wang Aijun, et al. Decipher temporal and spatial variation characteristics of fecal organic matter pollution by the coprostanol in the Jiulong River Estuary[J]. Haiyang Xuebao, 2023, 45(7): 158–167, doi:10.12284/hyxb2023117

九龙江河口水体粪类有机质污染时空变化特征研究

庄文智^{1,2}, 陶舒琴^{2,3*}, 王爱军^{2,3}, 叶翔^{2,3}, 冉畅²,
刘子同², 李玉红², 罗阳², 刘建²

(1. 福州大学先进制造学院, 福建 泉州 362251; 2. 自然资源部第三海洋研究所, 福建 厦门 361005; 3. 福建省海洋物理与地质过程重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 河口是陆源污染物入海的主要通道, 在全球气候快速变化和人类活动加剧的背景下, 河流入海污染物通量急剧增加, 导致河口、海湾及其周边海域水体污染、生态受损等严峻的环境问题发生。本文选取了受极端事件和人类活动影响显著的我国东南强潮型的九龙江河口, 利用粪甾醇有机标志物手段开展河口环境粪类污染示踪研究, 探讨九龙江河口区粪类污染物 (“源”) 进入河流后的入海行为 (“到”), 揭示粪类有机质在近河口海域时空分布特征及受控因素 (“汇”)。研究发现, 不同季节的河口径流过程和潮汐作用影响粪类有机污染物的时空分布, 潮汐过程对中上游河口区水体环境中粪甾醇的赋存影响较大, 呈现高潮低浓度而低潮高浓度的潮周期变化特征; 河口区粪甾醇在陆-海输运过程的赋存特征还受控于最大浑浊带复杂的水体和沉积动力过程, 对粪类有机污染物有一定的净化作用; 研究还通过对比人为源贡献主导的氨氮等河流输入的营养盐说明粪甾醇在河口区的时空分布特征与人类活动密切相关。

关键词: 粪甾醇; 九龙江河口; 最大浑浊带; 粪类有机污染

中图分类号: P343.5; X55

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2023)07-0158-10

1 引言

粪类废弃物排放造成环境污染的现象非常普遍, 研究粪便污染为河口及近海环境污染状况提供环境质量评价指标具有很重要的意义。粪类污染主要是通过粪大肠菌群的测定来衡量^[1-2], 该方法对生物样品处理、培养和测试时效要求严苛, 不适合大量样品的监测。近几十年来, 生物标志技术在陆地和海洋环境监测中逐渐展现其优势, 随着有机地球化学研究的进一步成熟, 为生物标志物表征的环境信息提供了更全面的认识。粪甾醇溶于乙醚、氯仿、苯, 微溶于甲

醇, 不溶于水, 存在于人或食肉动物的粪便中, 这一有机标志物可作为粪类来源有机污染物输入及其对环境影响评价的有效指标。研究表明, 只有在杂食性的人、猪和狗的粪便中才能够检测到较高的粪甾醇含量^[3], 粪甾醇与二氢胆固醇的相对含量可以表征生活污水的污染水平^[4]。粪甾醇是人畜粪便物中主要的甾醇类有机分子, 无需培养并且可以冷冻保存、大批量进行处理, 与传统细菌学方法相比, 能很好地鉴定粪类有机污染来源。

近年来, 国内外研究者通过粪甾醇信号解译开展了一些人类生活污水及粪便污染排放示踪研究, 发现

收稿日期: 2022-07-31; 修订日期: 2023-02-15。

基金项目: 自然资源部第三海洋研究所科研业务费专项资金(海三科 2017013, 海三科 2019018); 厦门市青年创新基金(3502Z20206097); 福建省自然科学基金(2020J05076)。

作者简介: 庄文智(1995—), 男, 福建省漳州市人, 主要研究方向为河口海岸学。E-mail: 819237320@qq.com

* 通信作者: 陶舒琴, 女, 副研究员, 主要研究方向为河口、海岸及陆架海域陆海相互作用及生态环境效应研究。E-mail: taoshuqin@tio.org.cn

粪甾醇在河口港湾的分布与畜类养殖、生活污水的排放及转移过程密切相关^[5-7]。但以往的研究多关注排污口、流域-近海表层沉积物中粪甾醇的赋存特征^[8-10],对粪甾醇在河-海界面的运移、转化和堆积等行为过程的认识还不够深入,缺乏与动力过程的耦合研究,尤其是对强潮型河口,开展河口水体中粪类有机质的时空变化特征与河口水文、潮汐等动力条件的耦合响应研究,将有助于更好地认识强潮型河口有机污染物的入海行为。

九龙江是福建省第二大河流,由厦门湾入海,是厦门主要供水水源地。自20世纪80年代起,沿流域各地出台的优惠政策使畜牧生产规模化,养殖业废弃物和人类活动引起的粪污染成为了九龙江流域最为突出的生态问题之一^[11],这也是导致九龙江水体氨氮、总磷等营养盐、 COD_{Cr} 耗氧水平超标和高甲烷浓度和释放通量的主因^[11-12],因此有必要持续开展九龙江河口粪类污染物的“源-汇”示踪和污染状况评估,为解决区域内水质粪污染问题提供科学依据,同时,九龙江作为中国东南沿海典型的强潮河口,是研究河口动力作用下的粪类污染物运输的理想区域^[13]。本文根据在九龙江河口开展的不同季节的水质监测结果,探究粪甾醇入海受控因素,解析粪甾醇这一粪类有机质示踪指标与其他环境因子(包括水环境参数、营养盐)的变化趋势,初步揭示九龙江口粪类有机污染的来源和入海行为特征。

2 数据和方法

2.1 研究区域概况

九龙江是福建省第二大河流,河流长度为285 km,由北溪、西溪、南溪三大干流组成,河流水量丰富,径流年际变化不大,季节性变化明显,洪、枯年径流量相差悬殊,为 $98 \times 10^8 \sim 280 \times 10^8 \text{ m}^3$;九龙江河口位于福建省东南沿海,为一半封闭海湾,岸线曲折,地形复

杂,属亚热带季风气候,该地区多年平均气温为 20.9°C ,最高月平均气温为 28.4°C ,最低月平均气温为 12.4°C ;降水多集中在4-9月,占全年降水量的76%,年降水量为 $1\,030.8 \sim 2\,296.4 \text{ mm}$,多年平均年降水量为 $1\,143.5 \text{ mm}$;九龙江河口的泥沙主要来源于九龙江流域,悬移质多年平均输沙量为 $244 \times 10^4 \text{ t}$,最大年输沙量为 $647 \times 10^4 \text{ t}$,最小年输沙量小于 $100 \times 10^4 \text{ t}$,流域内来沙主要集中在丰水期;九龙江河口的潮汐主要是外海潮波传入引起的,属正规半日潮海区。最高潮位为 3.98 m ,最低潮位为 -3.32 m ,平均高潮位为 2.44 m ,平均低潮位为 -1.68 m ,平均海面为 0.29 m ,最大潮差为 6.63 m ,最小潮差为 1.05 m ,平均潮差为 3.99 m ;潮流属于正规半日潮流,呈往复形式,潮流流速从湾口往湾顶减小;波浪基本特征与厦门外港相似,东向波浪为最大频率波浪,频率为15%,次常浪为西南偏南和东北向,频率分别为9%及7%,强浪为东南向,主要由台风引起,最大波高为 1.9 m ,平均波高为 0.5 m ,平均周期为 2.4 s ^[14]。

2.2 现场观测与采样

本文选取九龙江河口洪季大潮期(2018年8月27日)和枯季大潮期(2019年2月22日)开展了固定断面的水环境参数观测、营养盐和粪类有机标志物(粪甾醇)样品采集,采样站位见图1。洪季和枯季分别观测了9个和14个站位的水环境参数,各采集了8个站位的水样品,用于九龙江河口粪甾醇时空分布及控制因素研究。另外,为了厘清潮汐过程对河口不同区域粪甾醇浓度水平和分布的影响,在2018年12月10-12日期间分别选取了河口上游段的JJ02、中游段的JJ10和下游段的JJ14 3个站位进行连续定点观测采样,每小时采集一次水环境数据,每两小时采集一个表层水样。水体温度、盐度、荧光叶绿素、浊度和溶解氧饱和度等水环境基本参数利用YSI公司生产的多参数水质原位分析仪获取(设备型号为

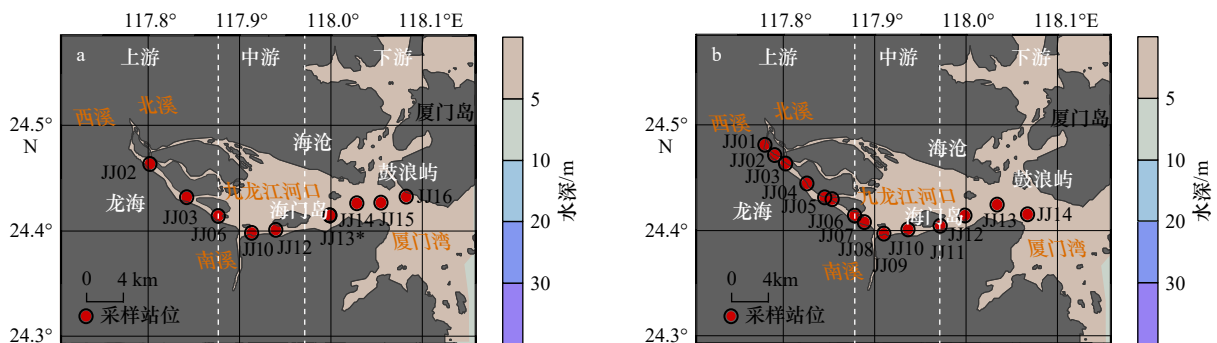


图1 2018-2019年九龙江河口断面洪季(8月, a)和枯季(2月, b)典型月份采样站位示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sampling stations in typical months of flood (August, a) and dry (February, b) seasons of the Jiulong River

YSI EXO2), 仪器在航次前都经过检定校准, 以保证数据质量; 水样利用自制采水器采集, 并现场分两份进行过滤, 其中一份水样利用经 450℃ 下灰化过的 GF/F 0.7 μm 玻璃纤维滤膜过滤获得悬浮颗粒物样品 (过滤体积为 5 L), 过滤完成后将带有悬浮颗粒物的滤膜置于 -20℃ 环境下保存, 用于粪甾醇测试分析; 另一份水样使用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤 100 mL 水样后低温保存, 用于营养盐测试分析; 潮汐数据来自于中国人民解放军海军海道测量局编制的东海海区 H102(2018) 厦门港潮汐表^[15]。

2.3 实验分析

2.3.1 营养盐实验分析

营养盐分析采用 QuAAtro 连续流动分析仪, 使用空气隔断连续流动分析(CFA)原理, 进行完全的自动样品分析。活性磷酸盐、硝酸盐和氨氮检测分别采用磷钼蓝分光光度法、锌铬还原法和靛酚蓝分光光度法, 实验检出限分别为 0.01 mg/L、0.007 mg/L 和 0.025 mg/L, 标准曲线相关系数均大于 0.997。

2.3.2 有机标志物实验分析

以 Tao 等^[16] 在文献中所使用方法为参照, 有机标志物分析方法主要包括了超声萃取、碱水解、硅胶柱层析分离、氮吹浓缩、醇类衍生化(醇硅烷化)和定容等步骤。向冷冻干燥后的悬浮体样品中加入 30 μL 已知浓度的 *n*-C₁₉ 醇混合内标, 经 1:3(V/V) 的甲醇和二氯甲烷混合溶剂进行超声固液萃取, 萃取后所得的总类脂物经 6%KOH 的甲醇溶液在常温条件下碱水解反应过夜, 然后利用正己烷液液萃取碱水解溶液得到中性脂类组分; 对上述中性脂类组分进一步进行硅胶柱层析分离提纯, 用正己烷淋洗得到烷烃组分, 用 5:95(V/V) 的甲醇和二氯甲烷混合溶剂淋洗得到醇类组分, 其中醇类包括所有甾醇组分; 将硅胶柱层析分离后淋洗得到的甾醇组分经氮气吹干后转移至细胞瓶中定容, 加入 40 μL 二氯甲烷和 40 μL 的 BST-FA 衍生化试剂, 置于 70℃ 下衍生化反应 1 h, 恒温待高效气相色谱分析。通过对比 6 种甾醇单标确定样品中各甾醇(包括粪甾醇、胆甾醇、菜籽甾醇、豆甾醇、谷甾醇和甲藻甾醇)的出峰保留时间进行定性分析, 对比已知含量的 *n*-C₁₉ 醇内标与各甾醇峰信号强度进行定量分析, 有机标志物浓度测定数据的相对偏差小于 15%。实验与分析过程完成于自然资源部第三海洋研究所科学仪器共享平台。

2.4 统计分析方法

本文使用 SPSS 统计软件对九龙江河口粪甾醇、水环境参数和营养盐浓度水平相互关系进行数值分析, 用来判断九龙江关键河口断面上各参数分布之间

的共变性, 通过多参数间的皮尔逊相关性分析, 解释九龙江河口粪类有机污染物的时空变化特征及受控因素。

3 结果

3.1 九龙江河口水环境参数、营养盐时空分布特征

九龙江河口断面洪季典型月(8月)表层水温整体较枯季典型月(2月)高(图 2a)。洪季 0 盐度特征的冲淡水舌到达河口中游段, 而枯季高盐度的海水可以影响到河口上游段区域(图 2b), 随潮高表现为高潮盐度高、低潮盐度低的周期变化趋势(图 3a, 图 3e 和图 3i)。洪季表层水体荧光叶绿素高值区在中游段, 枯季偏向河口上游, 整体浓度水平比洪季有所降低(图 2c)。由图 2d 可以看出洪季近河口端和中游段(JJ09-JJ10 站位间)的表层水体均出现浊度的高值信号, 下游表层水体浊度低, 且中下游段 JJ10-JJ12 站位间浊度呈现快速降低的变化特征, 反映河-海水相互作用下呈现的洪季九龙江河口区的次级界面^[17-18], 即最大浑浊带位于南溪入海口附近(图 1a); 枯季表层水体的高浊度区位于河口上游段(JJ05 站位附近), 呈现海向逐渐降低的变化特征, 但其变化梯度比洪季平缓, 反映了九龙江枯季最大浑浊带向陆偏移且咸淡水混合作用较强的现象(图 1b); 水体浊度在高、低平潮位时较低, 在潮流涨急和落急时增大, 尤其是底层水体浊度(图 3b, 图 3f 和图 3j)。洪季表层水体溶氧饱和度呈现上、下游段高而中游段低的趋势, 低值区出现在最大浑浊带内, 枯季呈现河口上游段向下游段逐渐增加的趋势(图 2e, 图 2d)。

九龙江河口断面表层水体活性磷酸盐和硝酸盐均表现为上游向下游逐渐降低的趋势(图 2f, 图 2g); 洪、枯季表层水体氨氮浓度高值区分别出现在 JJ07 站位和 JJ03 站位(图 1), 浓度高值站位以上河口段氨氮浓度呈现海向增加的趋势, 浓度高值站位以下河口段表层水体中氨氮浓度呈现海向降低的趋势, 且最大浑浊带影响区呈现浓度快速下降特征(图 2d, 图 2h)。水环境参数和营养盐浓度变化范围见表 1。

3.2 九龙江河口断面表层水体粪甾醇时空分布特征

九龙江河口断面洪季航次调查结果显示河口区表层水体粪甾醇浓度水平变化范围为 0.03~0.74 μg/L, 粪甾醇高浓度水体分布在 JJ05-JJ09 站位附近水域, 跨越 JJ07 站位后浓度由 0.74 μg/L 骤减至 0.03 μg/L, 呈现海向快速降低的变化特征, 河口下游段(JJ12-JJ15 站位间)均呈现低浓度水平(图 2i, 图 1a); 枯季表层水体粪甾醇浓度水平变化范围为 0~0.32 μg/L, 高

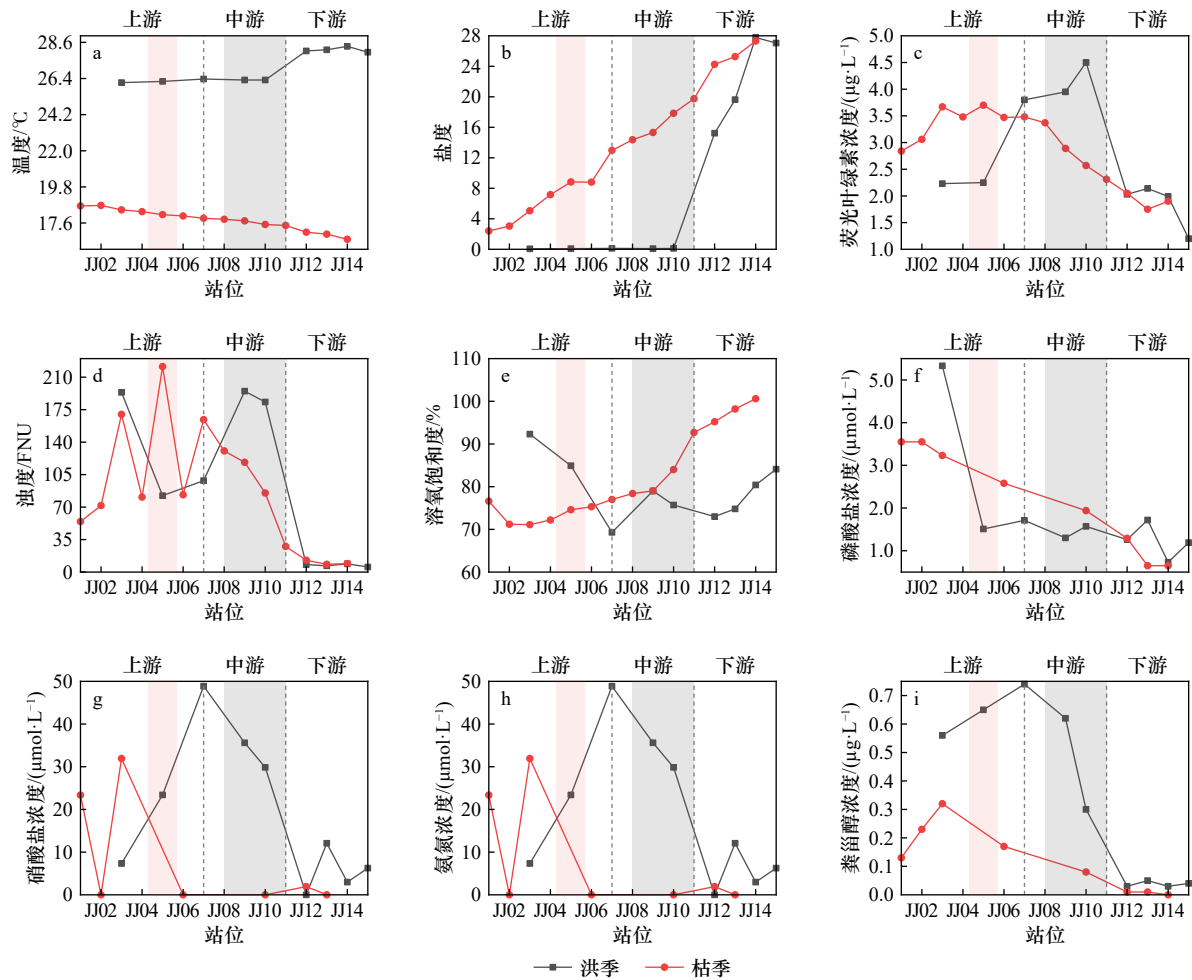


图2 2018–2019年九龙江河口断面洪季(8月)和枯季(2月)典型月份表层水环境参数、营养盐和粪甾醇浓度特征分布
Fig. 2 Spatial distributions of surface water environment parameters and nutrients and coprostanol concentration of Jiulong River Estuary section in typical months of flood (August) and dry (February) seasons from 2018 to 2019

红色阴影部分代表枯季最大浑浊带影响区, 灰色阴影部分代表洪季最大浑浊带影响区

The red and gray shaded areas represent the areas affected by the maximum turbidity zone during the dry and flood seasons, respectively

浓度水体收缩在河口区上游段, 粪甾醇高浓度水体分布在 JJ02–JJ04 站位附近水域, 跨越浓度最大的 JJ03 站位后粪甾醇浓度由 $0.32 \mu\text{g/L}$ 降至 $0.17 \mu\text{g/L}$, 呈现海向逐渐降低的变化特征, 河口下游段均呈现低浓度水平(图 2i, 图 1b)。洪、枯季表层水体悬浮颗粒中粪甾醇的总有机碳 (TOC) 校正浓度变化范围分别为 $0.2 \times 10^{-3} \sim 1.7 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}(\text{TOC})$ 和 $0 \sim 1.3 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}(\text{TOC})$, 与表层水体中粪甾醇的体积浓度在河口断面的分布特征一致, 洪、枯季的最高浓度值分别出现在 JJ07 和 JJ03 站位, 跨越最大浓度值站位后呈现海向逐渐降低, 并于下游段稳定维持在较低浓度水平; 此外, 最大浑浊带影响区表层水体粪甾醇的 TOC 校正浓度海向降低迅速, 且洪季河口降低梯度明显大于枯季(图 4a)。洪、枯季粪甾醇占总甾醇比例范围分别为 $3.1\% \sim 13.5\%$ 和 $1.8\% \sim 12.9\%$, 其空间分布也呈现自近河口端粪甾醇比例逐渐增加而后降低的趋势, 最大浑浊带

影响区呈现明显的降低变化梯度; 整体上, 洪季表层水体粪甾醇占总甾醇的比例高于枯季的观测结果(图 4b)。

3.3 九龙江河口定点表层水体粪甾醇时间序列变化

通过九龙江河口上中下游定点潮周期观测(图 3d, 图 3h 和 图 3l), 上游段 JJ02 站位表层粪甾醇浓度范围为 $0.16 \sim 0.49 \mu\text{g/L}$, 涨潮时因受外海水稀释作用增强而浓度值逐渐降低, 退潮时随着高浓度的河流冲淡水作用导致其浓度值逐渐增大, 在高平潮和低平潮浓度分别达到谷值和峰值, 随潮汐涨落有明显的规律(图 3c), 整体浓度大于中游(图 3g)和下游(图 3k); 中游段表层粪甾醇浓度范围为 $0.02 \sim 0.48 \mu\text{g/L}$, 涨潮时浓度降低, 退潮时浓度略有增大但整体呈现低值, 浓度变化范围为 $0.02 \sim 0.10 \mu\text{g/L}$ (图 3g); 下游表层粪甾醇浓度范围为 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{g/L}$, 较中上游段浓度水平显著降低, 随潮流变化不明显(图 3k)。

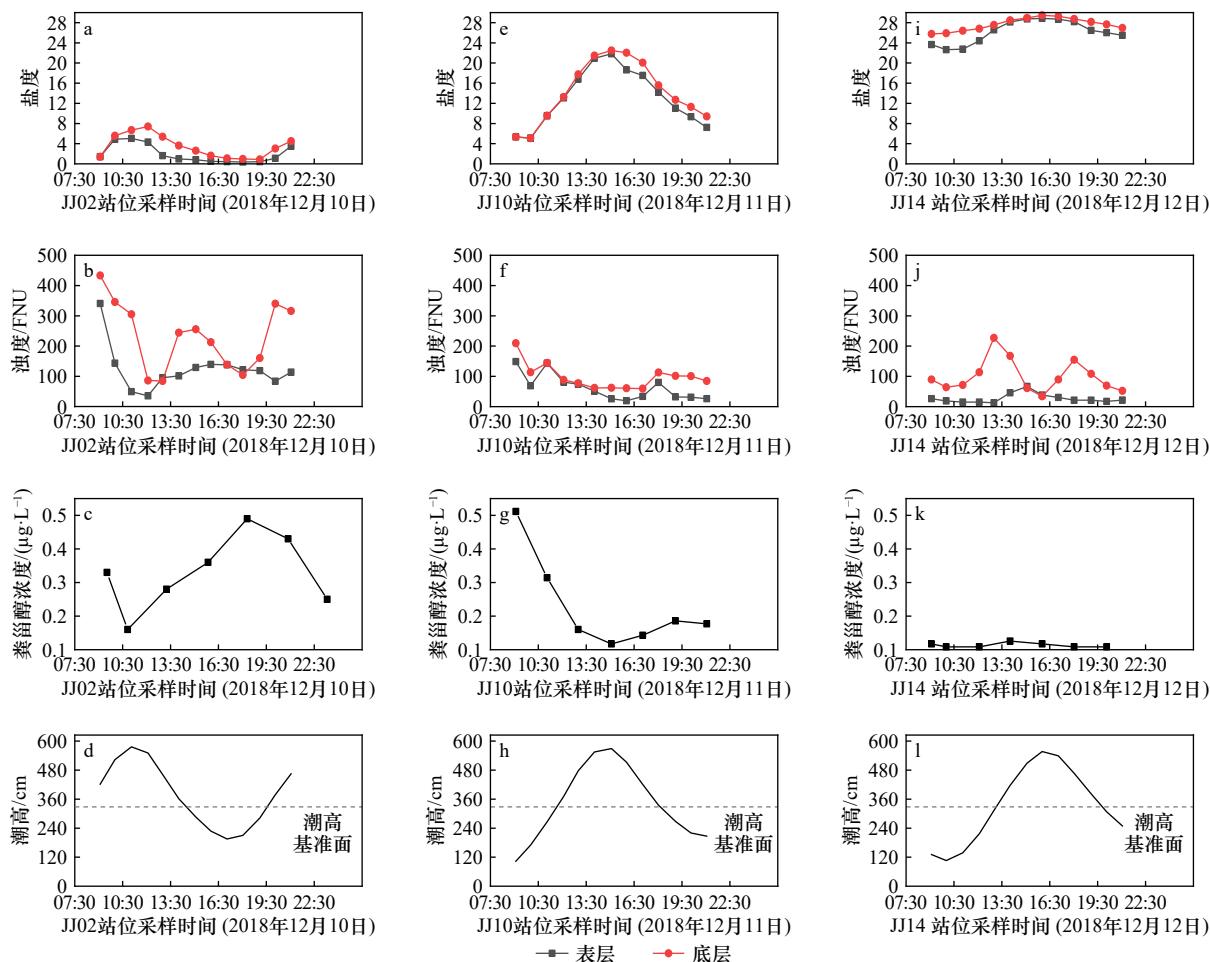


图3 九龙江河口定点(JJ02、JJ10和JJ14 站点)观测数据分布(据文献[15])

Fig. 3 Distribution of observational data at JJ02, JJ10 and JJ14 stations in the Jiulong River Estuary (based on reference [15])

表1 九龙江河口水环境参数和营养盐变化范围

Table 1 Variation range of water environmental parameters and nutrients in the Jiulong River Estuary

参数	洪季断面表层	枯季断面表层	JJ02 站点定点		JJ10 站点定点		JJ14 站点定点	
			表层	底层	表层	底层	表层	底层
温度/°C	26.2~28.4	16.6~18.7						
盐度	0.06~27.78	2.41~27.31	0.37~5.05	0.87~7.41	5.12~21.83	5.09~22.48	22.64~28.85	25.78~29.46
荧光叶绿素浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.2~4.5	1.8~3.7						
浊度/FNU	5.4~194.9	8.4~221.4	35.5~340.7	84.9~433.4	19.4~148.9	59.6~209.5	12.6~66.7	34.1~227.1
溶氧饱和度/%	69.3~92.3	71.1~100.6						
磷酸盐浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.7~5.3	0.7~3.6						
硝酸盐浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	38.4~119.4	7.7~142.9						
氨氮浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0~48.9	0~31.9						

4 讨论

4.1 径流过程对粪甾醇时空分布影响

九龙江洪季径流量大,河口上游来水充沛,冲淡水主导的低盐度信号在河口区分布较广,盐度梯度变化大的区域靠近河口中下游段,河-海水盐度梯度差

明显,混合较弱且存在明显的咸淡水盐度锋面(图2b)。枯季降水量少,径流量减弱,潮汐过程作用下淡水与海水的混合作用明显,在近河口端站点即可观测到海水的影响,盐度自河口上游段开始呈现海向逐渐升高的趋势,河-海水盐度梯度变化比洪季平缓,海水主导的高盐度信号在河口区分布较广,枯季河口区一般无

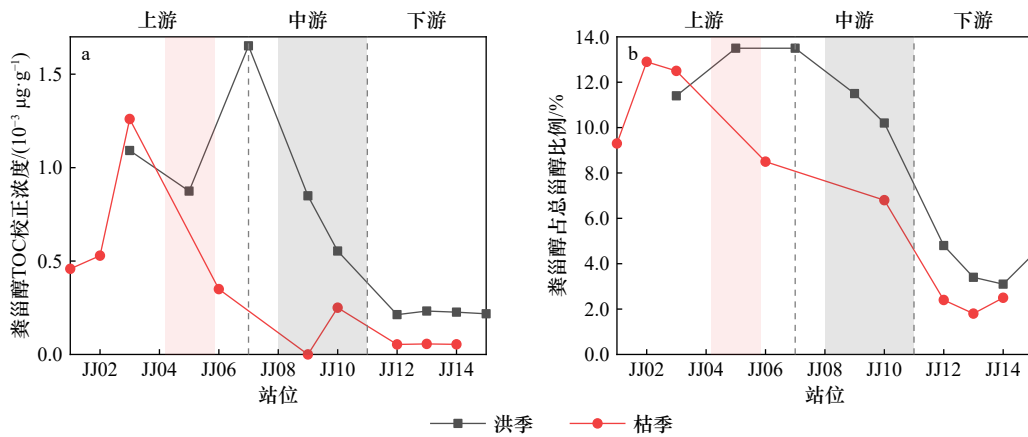


图4 2018–2019年九龙江河口断面洪季(8月)和枯季(2月)典型月份表层海水悬浮颗粒物中粪甾醇丰度和粪甾醇占总甾醇比例分布

Fig. 4 Distribution map of TOC normalized coprostanol abundance and proportion of coprostanol to total sterols in suspended particulate matter of surface seawater in typical months in flood season (August) and dry season (February) of Jiulong River Estuary section from 2018 to 2019

红色阴影部分代表枯季最大浑浊带影响区;灰色阴影部分代表洪季最大浑浊带影响区

The red and gray shaded areas represent the areas affected by the maximum turbidity zone during the dry and flood seasons, respectively

咸淡水锋面形成(图2b)。洪季表层水体粪甾醇浓度高值区分布范围较广,枯季则收缩在河口上游段(图2i)。洪、枯季表层水体粪甾醇浓度的空间分布均整体表现为河口上游至下游逐渐降低的水平分布趋势,径流输入调控粪甾醇的向海分布,其在河口的行为特征与水体中营养盐及有机碳类似^[19–21],陆源冲刷携带的泥沙、陆源有机物及污染物等含量越多,表层水体中的粪甾醇浓度水平越高(图2d,图2i),粪甾醇随上游河流迁移输运至九龙江河口区,河流源贡献起主导作用,从2008–2017年厦门湾各海域水质时空分布化特征也可以看出流域的陆源污染是海域污染的重要源头之一^[22]。表2显示粪甾醇浓度与盐度呈现显著负相关($p < 0.01$),相关系数为 -0.801 ,说明粪甾醇浓度变化受控于上游冲淡水 and 下游高盐度海水的混合稀释过程。结合粪甾醇浓度(图2i)、盐度(图2b)和两者关系(图5a)来看,洪、枯季咸淡水混合初期(盐度为0~8)粪甾醇浓度随盐度值的升高呈下

降趋势,表现为非保守特性;洪季海水样品获取前由于采样区出现强降雨事件,径流作用增强,在JJ10–JJ12站位间形成明显的锋面(图2b),无明显的混合,粪甾醇在越过咸淡水锋面后浓度骤降;枯季上游来水量小,河海水交汇较为平缓,混合过程较为充分,混合区分布范围广,没有出现明显的咸淡水锋面,粪甾醇浓度在混合初期缓慢下降;洪、枯季近河端粪甾醇高浓度信号主要受陆源径流的影响,洪季径流量大粪甾醇浓度值较枯季高,近海端粪甾醇浓度均为低值。综上所述,不同季节的径流强弱和咸淡水混合过程直接影响粪类有机质在九龙江河口区的时空分布。

4.2 最大浑浊带对粪甾醇的过滤效应

在河流动力、海洋动力及河口地形的综合作用下,河口区会存在最大浑浊带的特殊现象^[17–18]。九龙江河口断面咸淡水交界锋面区域(图2b)基本对应浊度梯度变化最大的位置(图2d),洪季最大浑浊带位于中游段JJ09–JJ10站位附近(图1a),枯季位于上游

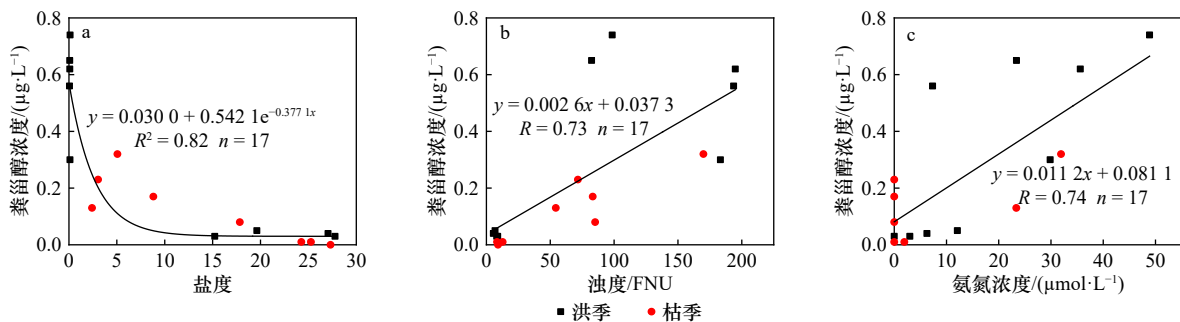


图5 粪甾醇浓度与盐度、浊度和氨氮浓度关系

Fig. 5 Relationship between coprostanol concentration and salinity, turbidity and ammonia nitrogen concentration

段 JJ05 站位附近(图 1b)。粪甾醇浓度与浊度亦呈现显著正相关($P < 0.01$), 相关系数为 0.733(图 5b, 表 2), 洪季粪甾醇浓度值在最大浑浊带前后有较为明显的变化, 且在最大浑浊带内呈快速降低的变化特征, 跨越最大浑浊带后水体中的粪甾醇浓度基本降至最低水平(图 2i), 导致其对河口下游区域的影响迅速降低。枯季最大浑浊带前后粪甾醇的浓度有所降低, 但最大浑浊带内粪甾醇水体浓度降低的变化特征表现不明显(图 2i), 反映枯季最大浑浊带的“过滤作用”对粪甾醇在河口空间分布的影响较小, 枯季咸淡水混合作用才是主要控制九龙江河口表层水体粪甾醇水平分布的主要物理过程。结合洪、枯季溶氧饱和度在最大浑浊带内呈现较低水平(图 2e), 说明最大浑浊带影响区存在明显的耗氧活动, 例如微生物作用和有机质降解等^[23], 因此粪甾醇可能同其他陆源输入的有机污染物等类似^[24-26], 在最大浑浊带区也可能存在被氧化降解的现象, 反映其在河口区的空间分布受九龙江河口最大浑浊带内的生物化学过程影响。但也有研究指出陆源颗粒有机物、营养盐或重金属等污染物在河口尤其是最大浑浊带界面通过颗粒吸附、絮凝沉降也会导致其从水体中清除^[27-28]。由于缺乏河口断面上底层水体颗粒物和沉积物的研究结果, 上层水体中的粪甾醇在最大浑浊带的过滤效应主要源于氧化降解还是沉积埋藏仍需要进一步研究。

4.3 人类活动强度对粪甾醇时空分布的影响

河流携带的高浓度水平磷酸盐和硝酸盐进入河口向下游输运过程中受海水稀释作用较为明显(图 2f,

图 2g), 且活性磷酸盐和硝酸盐在高生物量区可能被快速消耗, 其浓度变化可能与水体生物生长利用有关^[29]。河流携带的高浓度的氮营养盐与其他营养盐在河口断面分布行为不同, 在最大浑浊带以上河口段氮营养盐呈现向海增加的变化趋势, 最大浑浊带内表层水体中氨氮的浓度迅速降低(图 2h); 结合洪、枯季表层水体浊度(图 2d)分布可以看出, 九龙江口水体氮营养盐浓度先升高而后在跨越最大浑浊带内浓度骤减, 反映了这一有异于其他营养盐的河口水平分布特征并不是主要由于生物生长消耗利用, 可能存在最大浑浊带对水溶性营养盐的清除作用导致氨氮浓度降低, 浮游植物吸收利用氨氮不是控制九龙江河口氮营养盐水平分布的主要过程, 这与颜秀利等^[29]的研究结果相符。粪甾醇与氨氮呈显著正相关($p < 0.01$), 相关系数为 0.738(图 5c, 表 2)。氨氮与人类活动密切相关, 该类形态的营养盐分布特点可以表征河口水体受人类排污影响的强弱^[30]。从图 2i 和图 2h 可看出, 粪甾醇和氨氮浓度高值区出现在相同的断面站位观测点, 且浓度变化趋势与氨氮高度同步, 二者入海行为特征高度相似, 说明九龙江河口表层水体的粪甾醇分布与水体中氨氮水平类似, 受人类活动影响显著。国内外许多学者通过粪甾醇在河口及近海沉积物中的含量水平, 评估人类活动对环境污染的影响程度, 研究表明在港口河口、城市排污和畜牧污染严重的区域, 粪甾醇均处于较高浓度水平。洪、枯季九龙江河口断面表层悬浮体颗粒物中粪甾醇的含量范围分别为 1.76~5.28 $\mu\text{g/g}$ 和 0.27~2.22 $\mu\text{g/g}$, 约占河口颗粒有机碳(POC)的 0.06% 和 0.04%(图 4a), 高值区靠

表 2 2018–2019 年九龙江河口断面洪季(8 月)和枯季(2 月)典型月份主要参数相关系数

Table 2 The Pearson correlations of relevant parameters in surface water at Jiulong River Estuary section in typical months in flood season (August) and dry season (February) from 2018 to 2019

参数	粪甾醇/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	盐度	荧光叶绿素浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	浊度/ FNU	溶氧饱和度/ %	磷酸盐/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	硝酸盐/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
粪甾醇($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1	0.325	-0.801**	0.451	0.733**	-0.206	0.331	0.557*	0.738**
温度/ $^{\circ}\text{C}$	0.325	1	-0.175	0.086	0.082	-0.400	-0.104	0.224	0.274
盐度	-0.801**	-0.175	1	-0.710**	-0.771**	0.508*	-0.611**	-0.854**	-0.645**
荧光叶绿素浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.451	0.086	-0.710**	1	0.593**	-0.711**	0.258	0.548*	0.593*
浊度/FNU	0.733**	0.082	-0.771**	0.593**	1	-0.165	0.518*	0.553*	0.562*
溶氧饱和度/%	-0.206	-0.400	0.508*	-0.711**	-0.165	1	-0.247	-0.614**	-0.369
磷酸盐/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.331	-0.104	-0.611**	0.258	0.518*	-0.247	1	0.625**	0.027
硝酸盐/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.557*	0.224	-0.854**	0.548*	0.553*	-0.614**	0.625**	1	0.486*
氨氮/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.738**	0.274	-0.645**	0.593*	0.562*	-0.369	0.027	0.486*	1

注: ** $p < 0.01$, 相关性极显著; * $p < 0.05$ 级别, 相关性显著。

近河口上游。由表3可以看出,河流-河口-边缘海连续沉积体中粪甾醇倾向堆积于河口潮间带区,河口海湾区次之,边缘海含量几乎为0。九龙江河口颗粒物中粪甾醇含量水平与其他河口或者环境关键带相比处于较低浓度水平,指示九龙江水体粪类有机污染水平不高。

4.4 潮汐过程对粪甾醇时空分布的影响

图3显示潮汐过程对九龙江河口泥沙浊度和表层水体中粪甾醇赋存影响存在明显的空间差异,整体呈海向逐渐减弱的趋势。从上、中和下游定点观测站位浊度分布来看,水体浊度在高、低平潮位时较低,在潮流涨急和落急时增大,尤其是底层水体浊度(图3b,图3f和图3j);这是由于九龙江河口高、低平潮期时潮流流速最小,水体中的悬浮颗粒物和沉积物扰动

较小,涨急和落急时水体流速大,容易引起海床沉积扰动而导致浊度明显增大的现象^[28],底层水体浊度变化比表层明显,这与蔡锋等^[31]研究九龙江河口泥沙在潮汐作用下的运动具有“上出下进”的特点表现一致。从上、中和下游定点观测站粪甾醇浓度分布来看,上游水体盐度低,冲淡水占主导地位(图3a),再往下游由于潮汐作用河口下游高盐度海水与上游冲淡水交汇混合,上游水体表层粪甾醇浓度呈现高潮低浓度而低潮高浓度的潮周期变化特征,中游河海水混合作用进一步加强,呈现出粪甾醇浓度逐步降低的变化趋势,下游粪甾醇浓度骤降,随潮位涨落时没有明显变化。因此,未来利用粪甾醇指标监测强潮型河口粪类有机污染水平时要考虑河口采样地点和时间的代表性。

表3 九龙江河口粪甾醇浓度与其他地区的比较

Table 3 Comparison of coprostanol concentration in the Jiulong River Estuary with other areas

地区	类型	粪甾醇浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	文献
渤海湾	表层沉积物	0.03~2.99	马海青等 ^[6]
胶州湾	表层沉积物	0.07~1.64	马海青等 ^[6]
密西西比河	表层沉积物	0.01~7.53	Writer等 ^[5]
科威特潮间带	表层沉积物	0.55~45.06	Al-Omarm ^[8]
毕尔巴鄂河口	表层沉积物	10.77~135.15	Saiz-Salinas和González-Oreja ^[32]
九龙江河口(洪季)	表层悬浮体颗粒物	1.76~5.28	本研究
九龙江河口(枯季)	表层悬浮体颗粒物	0.27~2.22	本研究

5 结论

本文分析了九龙江河口洪季(2018年8月)和枯季(2019年2月)典型河口断面观测数据以及2018年12月10-12日全潮周期内的定点观测数据,系统探讨了我国东南强潮型山溪性河流表层水体粪类有机标志物粪甾醇的入海行为及其与环境因子耦合响应关系,通过分析九龙江河口粪甾醇时空分布特征及受控因素,主要得到以下结论。

受季风气候系统的影响,九龙江河流输送的淡水、营养盐和粪类有机污染物有明显的洪、枯季节特征。九龙江河口断面表层水体粪类有机污染物以河流源贡献为主导,洪季上游径流量充足,粪类有机污染物有明显的向外海输送趋势,枯季则主要收缩在

上游。粪类有机污染物在河口区的入海特征与河口动力过程和区域潮汐过程相关,最大浑浊带和咸淡水交界锋面对粪类有机污染物具有一定的“过滤”作用,使粪类有机污染物对河口下游的影响迅速减小。同时,九龙江河口断面表层水体粪甾醇的水平分布特征,与受人类生活或畜牧养殖排污贡献为主的氨氮的分布特征具有较高的共变性,说明九龙江河口的粪甾醇能反映流域人类生活或畜牧养殖污染排放情况,可作为九龙江这类强潮型河口粪类有机污染评价的有效手段。通过区域对比分析可以看出九龙江河口粪类有机污染处于较低水平。未来还需加强粪甾醇这一粪类污染物的河口垂直沉降和埋藏过程的研究,完善对粪甾醇入海行为的认识。

参考文献:

- [1] 张少峰, 刘国强, 魏春雷. 粪大肠菌群检测方法及相关研究进展[J]. 海洋通报, 2008, 27(3): 102-106.
Zhang Shaofeng, Liu Guoqiang, Wei Chunlei. Test methods and research progress in fecal coliforms[J]. Marine Science Bulletin, 2008,

- 27(3): 102–106.
- [2] 冯春明. 环境水体中粪大肠菌群检测方法研究进展[J]. *广东化工*, 2015, 42(12): 107–108.
Feng Chunming. Research progress on detection methods of fecal coliform in environmental water[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015, 42(12): 107–108.
- [3] Leeming R, Ball A, Ashbolt N, et al. Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters[J]. *Water Research*, 1996, 30(12): 2893–2900.
- [4] Campos V, Fracácio R, Fraceto L F, et al. Fecal sterols in estuarine sediments as markers of sewage contamination in the Cubatão area, São Paulo, Brazil[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2012, 18(5): 433–443.
- [5] Writer J H, Leenheer J A, Barber L B, et al. Sewage contamination in the upper Mississippi River as measured by the fecal sterol, coprostanol[J]. *Water Research*, 1995, 29(6): 1427–1436.
- [6] 马海青, 冯环, 王旭晨. 渤海湾和胶州湾表层沉积物中甾醇的分布和来源[J]. *海洋科学*, 2009, 33(6): 73–79, 85.
Ma Haiqing, Feng Huan, Wang Xuchen. Distribution and sources of sterols in surface sediments from Bohai Bay and Jiaozhou Bay[J]. *Marine Sciences*, 2009, 33(6): 73–79, 85.
- [7] 徐恒振, 刘星, 姚子伟. 粪固醇作为海洋环境中粪便污染指示物的研究[J]. *海洋环境科学*, 2010, 29(6): 777–780.
Xu Hengzhen, Liu Xing, Yao Ziwei. Faecal sterols as an indicator of pollution feces in marine environment[J]. *Marine Environmental Science*, 2010, 29(6): 777–780.
- [8] Al-Omran L A G. Coprostanol in the intertidal sediments of Kuwait. Case study on urban sewage contamination[J]. *International Journal of Environmental Studies*, 1998, 55(1/2): 87–100.
- [9] Green G, Skerratt J H, Leeming R, et al. Hydrocarbon and coprostanol levels in seawater, sea-ice algae and sediments near Davis Station in Eastern Antarctica: a regional survey and preliminary results for a field fuel spill experiment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1992, 25(9/12): 293–302.
- [10] Jeng W L, Wang J, Han B C. Coprostanol distribution in marine sediments off southwestern Taiwan[J]. *Environmental Pollution*, 1996, 94(1): 47–52.
- [11] 张玉珍, 洪华生, 曾悦, 等. 九龙江流域畜禽养殖业的生态环境问题及防治对策探讨[J]. *重庆环境科学*, 2003, 25(7): 29–31, 34.
Zhang Yuzhen, Hong Huasheng, Zeng Yue, et al. The environmental problems of livestock raising and its countermeasures in Jiulongjiang Watershed[J]. *Chongqing Environmental Science*, 2003, 25(7): 29–31, 34.
- [12] 洪华生, 曾悦, 张路平, 等. 九龙江流域畜牧养殖系统的氮磷流失研究[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2004, 43(4): 542–546.
Hong Huasheng, Zeng Yue, Zhang Luoping, et al. Nutrient losses of livestock farms in Jiulong River Watershed[J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2004, 43(4): 542–546.
- [13] Gu Chao, Li Hong, Xu Fanghua, et al. Numerical study of Jiulongjiang River plume in the wet season 2015[J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2018, 24: 82–96.
- [14] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志·第十四分册·重要河口[M]. 北京: 海洋出版社, 1998.
China Bay Record Committee. China Bays-Key Estuaries, Volume 14[M]. Beijing: China Ocean Press, 1998.
- [15] 中国人民解放军海军司令部航海保证部. 潮汐表[Z]. 东海海区, 2008.
The Navigation Guarantee Department of the Chinese Navy Headquarters. Tide table East China Sea Coast[Z]. East China Sea Coast, 2008.
- [16] Tao Shuqin, Eglinton T I, Montluçon D B, et al. Pre-aged soil organic carbon as a major component of the Yellow River suspended load: regional significance and global relevance[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 414: 77–86.
- [17] 李春初. 中国南方河口过程与演变规律[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 248.
Li Chunchu. The Process and Evolution of Estuaries in Southern China[M]. Beijing: Science Press, 2004: 248.
- [18] 沈焕庭, 朱建荣, 吴华林. 长江河口陆海相互作用界面[M]. 北京: 海洋出版社, 2009: 210.
Shen Huanting, Zhu Jianrong, Wu Hualin, et al. Interfaces of Ocean-Land Interaction in the Changjiang Estuary[M]. Beijing: China Ocean Press, 2009: 210.
- [19] 洪雄业. 厦门湾营养盐长期动态变化与陆源污染关系分析[J]. *应用海洋学学报*, 2022, 41(2): 249–258.
Hong Xiongye. Analysis of the long-term dynamics of nutrients linking to terrestrial pollution in Xiamen Bay[J]. *Journal of Applied Oceanography*, 2022, 41(2): 249–258.
- [20] 罗颖, 金海燕, 李德望, 等. 夏季洪水对长江口及邻近海域颗粒有机碳分布与来源的影响[J]. *海洋学研究*, 2021, 39(4): 73–81.
Luo Ying, Jin Haiyan, Li Dewang, et al. Impacts of summer floods on the distribution and source of particulate organic carbon in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and its adjacent sea area[J]. *Journal of Marine Sciences*, 2021, 39(4): 73–81.
- [21] 王安月. 夏季长江口水体可溶有机质的组成及其空间展布特征[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
Wang Anyue. Composition and spatial distribution of dissolved organic matter in summer water from the Yangtze River Estuary[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [22] 李志宏. 2017年厦门市海洋环境状况公报[M]. 厦门: 方志出版社, 2018: 465–474.
Li Zhihong. 2017 Bulletin of Xiamen Marine Eco-environmental Status[M]. Xiamen: Fangzhi Publishing House, 2018: 465–474.
- [23] 施震. 珠江口最大浑浊带活动区生源要素特征及浮游生物生态效应[D]. 广州: 南海海洋研究所, 2013.
Shi Zhen. Characteristics of biogenic elements and their ecological effects on plankton in turbidity maximum of the Pearl River Estuary, South China[D]. Guangzhou: South China Sea Institute of Oceanology, 2013.
- [24] 刘四光, 高爱国, 陈岚, 等. 闽江河口咸淡水混合过程中营养盐含量的变化特征[J]. *台湾海峡*, 2012, 31(3): 345–352.

- Liu Siguang, Gao Aiguo, Chen Lan, et al. Variation characteristics of nutrient content in the process of fresh and salt water mixing in Minjiang Estuary[J]. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 2012, 31(3): 345–352.
- [25] Komada T, Reimers C E. Resuspension-induced partitioning of organic carbon between solid and solution phases from a river–ocean transition[J]. *Marine Chemistry*, 2001, 76(3): 155–174.
- [26] Middelburg J J. Reviews and syntheses: to the bottom of carbon processing at the seafloor[J]. *Biogeosciences*, 2018, 15(2): 413–427.
- [27] Bouloubassi I, Fillaux J, Saliot A. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42(12): 1335–1346.
- [28] 邹良荣. 九龙江流域及河口有机 $\delta^{13}\text{C}$ 和C/N特征及其对POM物源与运移过程的指示意义[D]. 厦门: 厦门大学, 2018.
Zou Liangrong. Characteristics of bulk organic $\delta^{13}\text{C}$ and C/N in Jiulong River and estuary and its indication of the sources and transport of POM[D]. Xiamen: Xiamen University, 2018.
- [29] 颜秀利, 翟惟东, 洪华生, 等. 九龙江口营养盐的分布、通量及其年代际变化[J]. *科学通报*, 2012, 57(18): 2307–2318.
Yan Xiuli, Zhai Weidong, Hong Huasheng, et al. Distribution, fluxes and decadal changes of nutrients in the Jiulong River Estuary, Southwest Taiwan Strait[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(18): 2307–2318.
- [30] 曾金凤. 东江源区氨氮指标浓度时空变化及影响因素分析[J]. *人民珠江*, 2015, 36(4): 79–84.
Zeng Jinfeng. Analysis on spatial-temporal variation and influencing factors of ammonia nitrogen index concentration in the source area of Dongjiang River[J]. *Pearl River*, 2015, 36(4): 79–84.
- [31] 蔡锋, 黄敏芬, 苏贤泽, 等. 九龙江河口湾泥沙运移特点与沉积动力机制[J]. *台湾海峡*, 1999, 18(4): 418–424.
Cai Feng, Huang Minfen, Su Xianze, et al. Characteristics of silt movement and sedimentary dynamic mechanism in Jiulongjiang Estuary[J]. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 1999, 18(4): 418–424.
- [32] Saiz-Salinas J, González-Oreja J. Coprostanol levels and organic enrichment in sediments of the Bilbao Estuary (north of Spain)[J]. *Oceanologica Acta*, 1998, 21(2): 319–324.

Decipher temporal and spatial variation characteristics of fecal organic matter pollution by the coprostanol in the Jiulong River Estuary

Zhuang Wenzhi^{1,2}, Tao Shuqin^{2,3}, Wang Aijun^{2,3}, Ye Xiang^{2,3}, Ran Chang²,
Liu Zitong², Li Yuhong², Luo Yang², Liu Jian²

(1. School of Advanced Manufacturing, Fuzhou University, Quanzhou 362251, China; 2. Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Xiamen 361005, China; 3. Fujian Provincial Key Laboratory of Marine Physical and Geological Processes, Xiamen 361005, China)

Abstract: Estuaries are the main channels for land-derived pollutants to enter the sea. Under the background of rapid global climate change and intensified human activities, the flux of river pollutants into the sea has increased sharply, resulting in serious ecological problems such as water pollution and ecological damage in estuaries, bays and their adjacent marginal seas. This paper selects the Jiulong River Estuary, which is significantly affected by strong tides, extreme events and human activities, and applied a biomarker tool—coprostanol to trace the environmental fecal pollution, explore the enter the sea behavior (“to”) of fecal pollutants (“source”) in the Jiulong River Estuary after entering the river, and reveal the spatial and temporal distribution characteristics and controlled factors (“sink”) of fecal organic matter within the estuary. The study found that the estuarine runoff process and tidal action in different seasons affect the spatial and temporal distribution of fecal organic pollutants, and the tidal process has a greater impact on the occurrence of coprostanol in the water environment of the middle and upper reaches of the estuary, showing a tidal cycle of low concentration at high tide and high concentration at low tide. The occurrence characteristics of coprostanol in the land-sea transport process in the estuarine area are also controlled by the complex water body and sediment dynamic process in the maximum turbidity zone, which has a certain purification effect on fecal organic pollutants. The study also shows that the spatiotemporal distribution characteristics of coprostanol in estuarine areas are closely related to human activities by comparing the nutrient inputs from rivers such as ammonia and nitrogen dominated by anthropogenic contributions.

Key words: coprostanol; Jiulong River Estuary; turbidity maximum; fecal organic pollution