

珠江口鸡啼门水道汛期污染溯源：基于水质变化及 DOM 特征分析

杨 枫^{1,2}, 许伟宁¹, 陈灿林³, 陈海燕¹, 刘东萍¹, 于会彬¹, 宋永会^{1,2*}

1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

2. 清华大学环境学院, 北京 100084

3. 广东德量环保科技有限公司, 广东 东莞 523071

摘要: 鸡啼门作为珠江八大口门之一, 是珠江三角洲陆域污染物质向海洋输送的重要通道, 其水质对近海域生态环境具有重要影响。鸡啼门水道承担区域泄洪纳潮功能, 具有典型的汛期强径流、枯水期强潮流水文特征, 开展汛期污染溯源对精准识别陆域污染、实现精细化管控具有重要意义。本文于 2022 年汛期采集鸡啼门水道干支流样品, 开展常规水质参数和溶解性有机质 (DOM) 荧光特征分析, 追溯、解析水体污染来源及过程, 识别重点污染区域。结果表明: ①鸡啼门水道干流基本达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) II 类水质标准, 但各项参数随流向波动。上游河段自净能力较强, 下游受支流汇入影响, 总氮 (TN)、氨氮 (NH₃-N) 和化学需氧量 (COD) 等指标呈先降后升趋势。支流水质整体较差, 流经居民区和水产养殖区的环形支流 TN、NH₃-N 和总磷 (TP) 浓度较高。②DOM 特征分析显示, 干流水体 DOM 荧光组分以类酪氨酸、类富里酸和降解中间体为主, M1~M3 和 M4~M6 采样点所处河段的荧光强度明显升高; M2、M5 和 M6 采样点附近有较大污染源汇入, 为污染排放热点区域。支流 DOM 荧光强度是干流的 9.5 倍, 类蛋白质与陆源腐殖质是主要贡献者。③荧光指数分析及多参数相关性分析进一步显示, 干流 DOM 荧光组分主要来源于陆源输入, 而支流则兼具陆源和自生源输入特征。结合水质常规参数分析, 识别出支流 T5、T7 采样点呈现生活污水污染特征, 支流 T14、T16 采样点呈现养殖废水污染特征, T2、T4、T10 环形支流上多个采样点受闸控影响呈现自生源污染特征。研究显示, 鸡啼门水道生活污染与农业污染并存, 点源污染与面源污染交织, 支流污染强度显著高于干流。建议围绕溯源识别的重点污染区域, 采取针对性治理与监管措施, 加强生活污水与养殖废水污染管控。

关键词: 鸡啼门水道; 溶解性有机质 (DOM); 荧光特征; 污染溯源

中图分类号: X522

文章编号: 1001-6929(2024)12-2687-11

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2024.10.13

Traceability of Pollution Sources in Jitimen Waterway of the Pearl River Estuary during Flood Season: Based on Water Quality Changes and DOM Characteristics Analysis

YANG Feng^{1,2}, XU Weining¹, CHEN Canlin³, CHEN Haiyan¹, LIU Dongping¹, YU Huibin¹, SONG Yonghui^{1,2*}

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3. Guangdong Deliang Environmental Protection Technology Co., Ltd., Dongguan 523071, China

Abstract: As one of the eight major outlets of the Pearl River, Jitimen serves as a crucial conduit for the transport of land-based pollutants from the Pearl River Delta urban agglomeration to the ocean, significantly impacting the ecological and environmental quality of the river basin and adjacent marine areas. The Jitimen waterway is characterized by large runoff during flood seasons and strong tidal currents during dry seasons. Conducting pollution source tracing during the flood seasons is essential for accurately identifying land-based

收稿日期: 2024-05-21

修订日期: 2024-09-20

作者简介: 杨枫 (1990-), 男, 山东济宁人, 工程师, 博士, 主要从事水环境科学研究, yang.feng@craes.org.cn

* 责任作者: 宋永会 (1967-), 男, 山东莒南人, 研究员, 博士, 博导, 主要从事水污染控制与流域治理技术研究, songyh@craes.org.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目 (No.2021YFC3201500); 长江生态环境保护修复联合研究 (第二期) (No.2022-LHYJ-02-05-02)

Supported by National Key Research and Development Program of China (No.2021YFC3201500); Yangtze River Joint Research Phase II Program, China (No.2022-LHYJ-02-05-02)

pollution sources. This study focused on the Jitimen waterway, where samples were collected from the main stem and tributaries during the 2022 flood season. By integrating routine water quality parameter analysis, 3-dimensional excitation-emission matrix fluorescence (3D-EEMs) characteristic analysis of dissolved organic matter (DOM), and multi-parameter correlation analysis, we investigated and analyzed the sources and processes of water pollution and identified key pollution areas. The results show that the mainstream water quality generally meets Class II of the *Environment Quality Standards for Surface Water* (GB 3838-2002), but various parameters fluctuate along the flow direction. The upstream segment exhibits strong self-purification capacity, while the downstream segment, influenced by tributaries inflows, shows an initial decline followed by an increase in total nitrogen (TN), ammonia nitrogen ($\text{NH}_3\text{-N}$), and chemical oxygen demand (COD). The overall water quality of tributaries is relatively poor, with higher concentrations of TN, $\text{NH}_3\text{-N}$, and total phosphorus (TP) in circular tributaries flowing through residential and aquaculture zones. 3D-EEMs reveal that organic pollutants in the mainstream are primarily composed of tyrosine-like, fulvic acid-like, and degradation intermediates, and notable increase in fluorescence abundance was observed in the M1-M3 and M4-M6 segments. M2, M5 and M6 were marked as hotspots for pollutant discharge. The fluorescence abundance of DOM in tributaries is 9.5 times that of the mainstream, with protein-like substances and terrestrial humus as the main contributors. Fluorescence index analysis shows that mainstream pollutants originate primarily from terrestrial inputs, while tributaries exhibit a combination of terrestrial and autochthonous inputs. By integrating routine water quality parameter analysis, we identified that tributary points T5 and T7 exhibit characteristics of domestic sewage, and T14 and T16 exhibit characteristics of aquaculture wastewater. Multiple points on the circular tributaries T2, T4 and T10 display autochthonous characteristics due to gate control influence. Multi-parameter correlation analysis further supports these results, and targeted control measures are recommended for management.

Keywords: Jitimen waterway; dissolved organic matter (DOM); fluorescence characteristics; traceability

《2023 年中国海洋生态环境状况公报》显示,在珠江口等近岸海域仍有一定范围的劣四类水(GB 3097—1997《海水水质标准》)^[1]。近年来,国内外河口水体水质恶化现象时有发生^[2-3],近岸海域赤潮频繁发生^[4-6],生态环境形势不容乐观。入海河流是链接陆域和海域的桥梁,大量陆源污染物质通过河流输移进入海洋,成为近岸海域污染的主要因素^[7-8]。值得注意的是,入海河流受潮汐顶托影响,海水与淡水混合交替,部分河段同时受海洋潮流和陆域径流作用^[9],水文情势和水环境复杂多变^[10]。在此背景下,对典型入海河流开展污染溯源分析,精准识别陆域污染源头与过程,对制定管控措施、提升水生态环境质量具有重要指导意义。

解析溶解性有机质(DOM)组分、相对含量以及氮(N)、磷(P)形态变化是识别水体污染物来源及迁移转化过程的重要手段^[11-12]。N、P等元素作为影响河道水生态环境状况的关键因素,其赋存形态如氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)^[13]、硝态氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)^[14]、溶解态无机磷(DIP)^[15]等,在水体中广泛存在且具有显著的生化指示意义。DOM是开展水体污染溯源研究的重要载体,作为微生物的能量来源^[16],DOM对微食物环以及碳(C)、N、P等生源要素的收支起着重要作用^[17-18];作为重要的络合基团^[19],DOM显著影响水环境中有机污染物的形态分布和活化迁移^[20]。自20世纪90年代以来,荧光光谱被广泛应用于表征DOM特征,研究者相继提

出一系列具有重要指示意义的光谱参数^[21-23]。近年来,新的统计方法、数学模型^[24-25]也不断涌现,用于精细化表征和示踪水环境中有机污染物质组分的含量、来源、迁移、转化及其生物地球化学调控过程。

鸡啼门作为珠江八大口门之一,是珠江三角洲陆域污染物质向海洋输送的重要通道^[26]。水道泄洪纳潮,呈现汛期强径流、枯水期强潮流的典型特征^[6]。在汛期开展溯源分析,能有效规避潮流等水文过程的复杂响应,精准识别流域陆域污染过程^[27-28]。水道沿岸工业园区、居民生活区以及水产养殖区等错落分布,人口密布与产业集中所带来的大量陆源污染物在汛期随径流进入河道,加剧了水质污染,威胁水生态环境^[29]。本文以汛期鸡啼门水道为研究对象,通过常规水质参数分析、DOM特征分析和多参数相关性分析,溯源与解析水体污染来源及过程,识别重点污染区域,以期为流域水环境精细化治理与管控提供技术支撑。

1 研究区域与研究方法

1.1 研究区域与样品采集

鸡啼门水道是珠江八大入海口之一,干流长14 km,支流共20条,流域面积约340 km²^[30-31]。西岸支流12条,分别为圣狮涌(T1)、禾丰涌(T3)、五福涌(T5)、新青正涌(T7)、鸡咀涌(T9)、黄金涌(T11)、草茼涌(T13)、石狗涌(T15)、大角头涌(T17)、中心涌(T19)、乾务大涌(T21)、大海环涌(T23);东岸支流8条,分

别为幸福排河 (T2)、红旗运河 (T4)、三板涌 (T6)、排河涌 (T8)、沙脊涌 (T10)、广发涌 (T12)、广益涌 (T14)、小林涌 (T16)。在水道干流设置 7 个采样点 (M1~M7), 沿尖峰大桥到入海口分布; 在支流设置 35 个采样点, 西岸使用奇数编号 (T1~T23), 东岸使用偶数编号 (T2~T16), 对于同一支流上的采样点采用 Tx-i 编

号规则 (如 T10-1、T10-2), 其他端源样品独立标注。采样点具体位置如图 1 所示。2022 年 7 月开展样品采集工作, 为了消除瞬时误差, 干流采样点 1 d 内涨落潮分别采样, 并设置 2 个平行样; 支流采样点各取 2 个平行样。水样保存于聚乙烯塑料瓶中, 4 ℃ 低温下保存, 带回实验室进行分析。

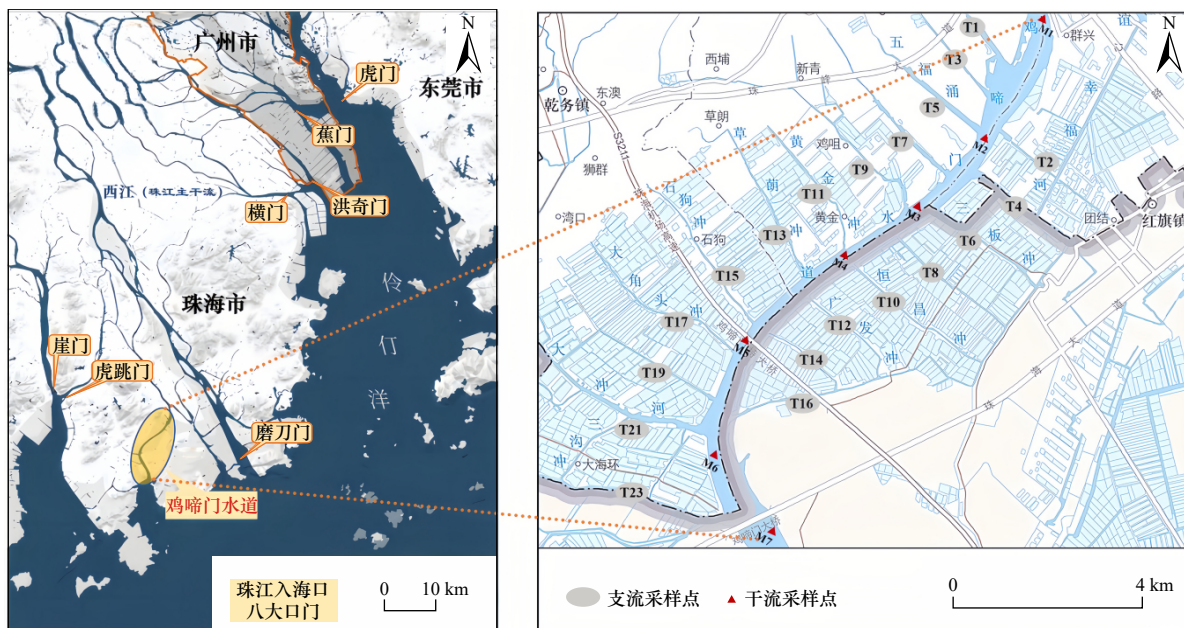


图 1 鸡啼门水道流域采样点分布

Fig.1 Location of sampling sites in Jitimen Waterway watershed

1.2 实验方法与数据分析

化学需氧量 (COD) 采用《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017) 测定, 总氮 (TN) 浓度采用《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636—2012) 测定, 氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$) 浓度采用《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009) 测定, 硝态氮 ($\text{NO}_3^-\text{-N}$) 浓度采用《水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法 (试行)》(HJ/T 346—2007) 测定, 总磷 (TP) 浓度采用《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB/T 11893—1989) 测定。利用荧光分光光度计 (F-7000, 日本日立公司) 对 DOM 样品进行三维荧光光谱分析, 以 Mill-Q 超纯水为空白水样。试验参数: 激发光源为 150 W 氙灯; 光电倍增电压为 700 V; 激发波长 (λ_{ex}) 为 200~450 nm, 发射波长 (λ_{em}) 为 260~550 nm; λ_{ex} 和 λ_{em} 狭缝宽度均为 5 nm; 响应时间为 0.5 s; 扫描速度为 2 400 nm/min; 扫描光谱进行仪器自动校正。检测后通过扣除空白水样、手动置零方式消除拉曼散射及瑞利散射^[32]。

使用 SPSS 22.0 软件对水样数据进行统计分析, 并计算 DOM 荧光特征参数。利用 MATLAB 2017b

软件中的 DOMFlour 工具箱对光谱数据进行平行因子分析 (PARAFAC), 并使用半分裂分析和残差分析验证 PARAFAC 模型的可靠性, 从而确定 DOM 荧光组分的最优数量, 所得最大荧光强度 (F_{max}) 代表各组分的相对浓度或强度。使用 Origin 2021 软件进行主成分分析与斯皮尔曼 (Spearman) 相关性计算和绘图。

2 结果与讨论

2.1 常规水质参数分析

如图 2 所示, 干流中 TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 COD 平均浓度分别为 2.16、0.35、1.43 和 12.39 mg/L。上游水体在进入鸡啼门河道后, COD 和 TN 浓度大幅下降, 表明在 M1 至 M2 河段水体拥有良好的自净能力, 这在其他径流量较大河流中同样常见^[33], 随着各支流水体汇入, 其浓度呈逐渐升高趋势。此外, 不同形态的氮浓度变化规律近似, 均在 M5 采样点呈现高值, COD 浓度则在 M5 和 M7 采样点较高, 这可能与对应的上游河道支流难降解有机污染物汇入有关^[34]。干流 TP 浓度的平均值为 0.12 mg/L, 在 0.08~0.17 mg/L 之间波动, 并在 M7 河口处达到高值, 这与鸡啼门水道汛期强径流、弱潮流的水文特征有关^[6]。

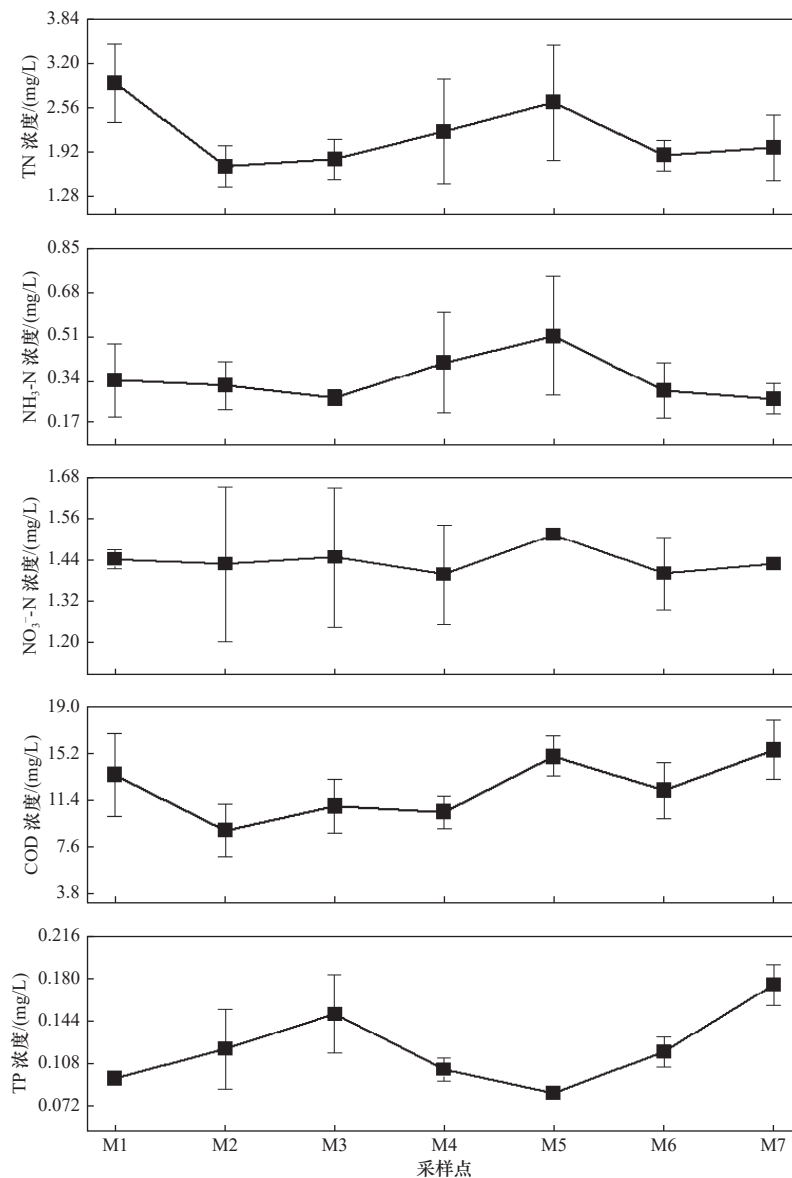


图 2 鸡啼门水道干流水质指标浓度差异

Fig.2 Concentration difference of water quality parameters in main stream of Jitimen Waterway

如图 3 所示,支流中 TN、NH₃-N 和 COD 浓度普遍高于干流,平均值分别为 2.42、0.96 和 19.70 mg/L,其中又以 T1、T7、T14、T16 等位于居民区或工业园区的河涌污染物浓度较高。NO₃⁻-N 和 TP 的平均浓度与干流基本相同或略高^[33],分别为 1.41 和 0.14 mg/L,其浓度较高的河涌有 T1、T14 以及 T16。作为 M5 和 M7 的上游支流,这些点位浓度升高也会引起干流的浓度变化。而对于同一支流,不同采样点污染物浓度也有较大波动,如 T2、T4 上均呈现靠近居民区点位污染指标偏高的现象。此外,白藤以及新青水质净化厂出水口附近水质指标整体较高,如新青水质净化厂出水口点位 TN、NO₃⁻-N、COD 浓度分别为 7.64、3.26、29.00 mg/L,

这与汛期污水处理能力不足导致的溢流排放有关^[34]。

总体而言,水质较差的支流主要是西岸的 T5、T7 以及东岸的 T14、T16,而 T2、T4、T10 等环绕居民区或工业园区的支流局部区域污染较重。根据污染源分布情况分析,可以初步判断居民生活污水排放是支流的主要污染来源。支流 T21、T23 径流量较大,但水质处在较好水平,不是导致干流汛期污染物强度增大的主要因素。

2.2 DOM 荧光特征分析

应用 PARAFAC 分析干流样品 DOM 荧光数据,共提取出 6 个荧光组分,其特征如图 4 所示。将各组分与 OpenFluor 数据库 (<http://www.openfluor.org>) 中

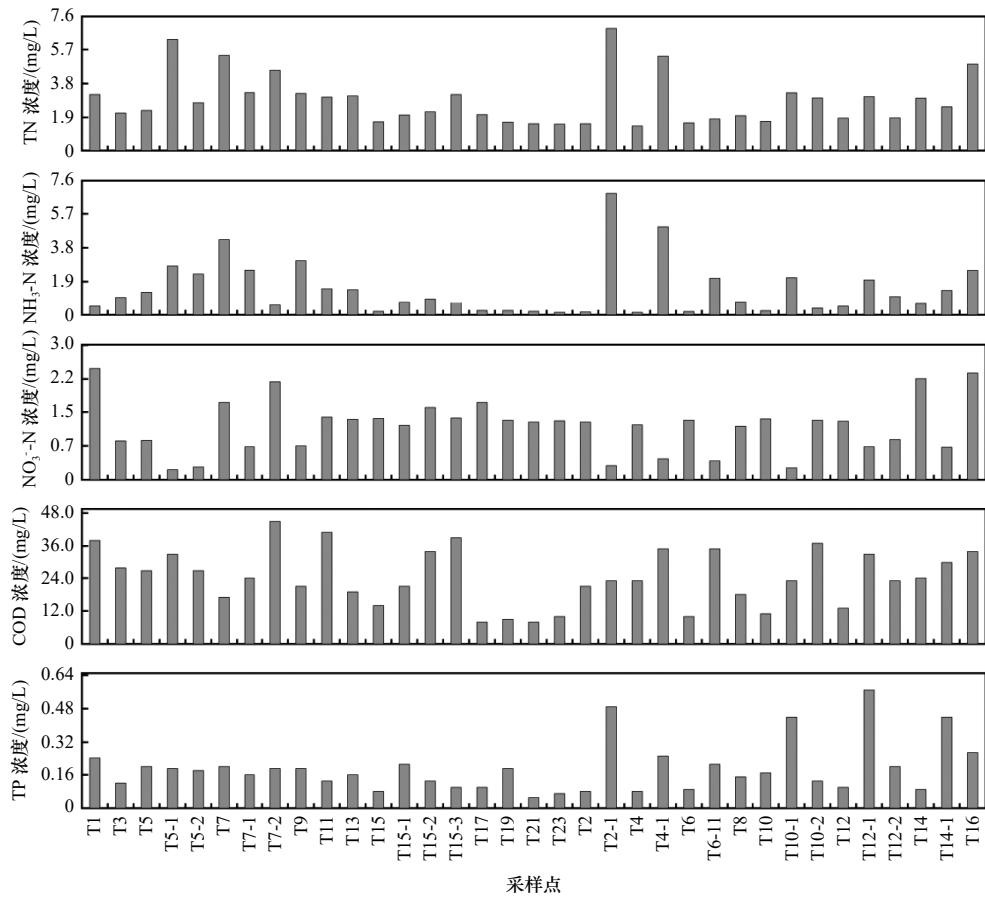


图 3 鸡啼门水道支流水质指标浓度差异

Fig.3 Differences in concentration of water quality parameters in tributaries of Jitimen Waterway

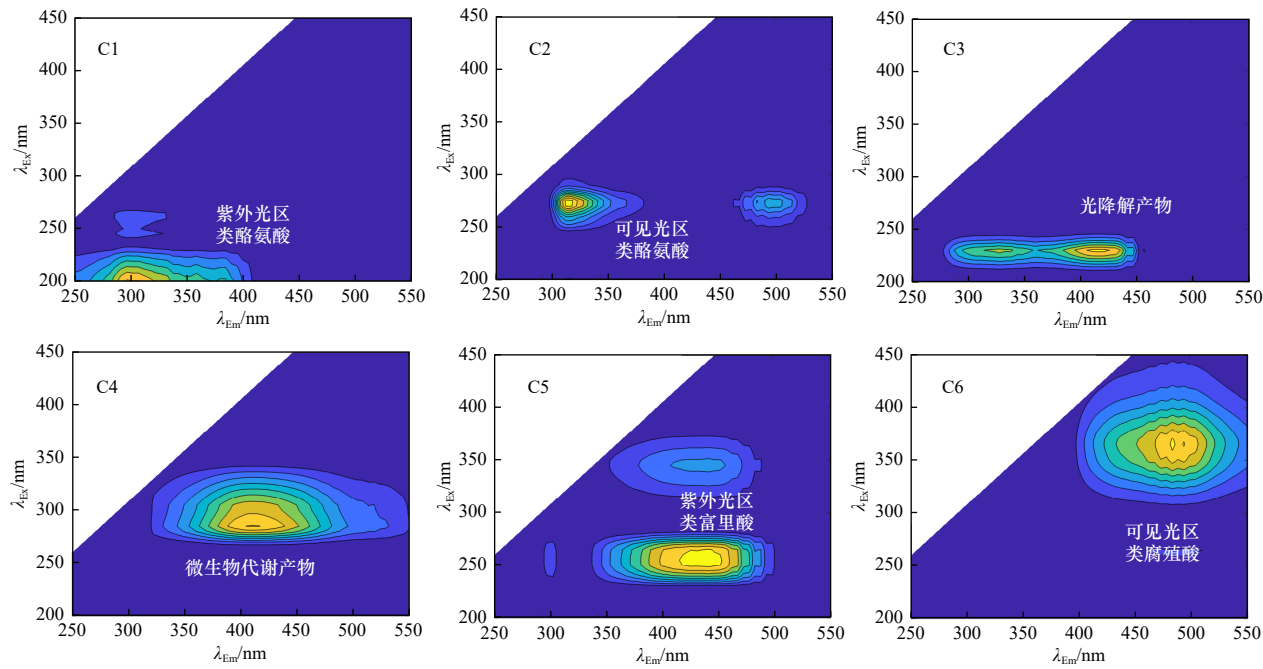


图 4 鸡啼门水道干流 DOM 荧光组分的 3D-EEMs 图谱

Fig.4 3D-EEMs of the DOM fluorescence components in the main stream of Jitimen Waterway

的公开文献数据进行对比,识别 C1 对应紫外光区类酪氨酸物质, C2 对应可见光区类酪氨酸物质,代表与微生物降解产生的芳香性蛋白类结构有关的荧光基团^[35-36],通常由鱼类、鸟类排泄物以及浮游生物分泌物及其残体经微生物降解产生^[37]。C3 与 C4 为中间体产物, C3 一般指示陆源腐殖质的光降解产物,在一些研究中 C4 对应陆源类或海洋类腐殖质的微生物代谢产物^[36-38]; C5 对应紫外光区类富里酸物质^[39-40], C6 对应可见光区类富里酸物质,代表较难降解的 DOM,与类富里酸荧光和腐殖质结构中的羟基和羧基有关^[41],一般来自陆源输入,也可能来源于原位细菌降解过程中细菌呼吸作用的副产物^[42-44]。

由图 5 可见,水道干流 DOM 组分总荧光强度为 7 443.40 a.u., 其中类酪氨酸组分 (C1+C2) 荧光强度为 2 549.60 a.u., 贡献率为 34.25%。类富里酸组分 (C5+C6) 荧光强度为 2 175.22 a.u., 贡献率为 29.22%; 在光降解及微生物作用下,产生的中间体组分 (C3+C4) 荧光强度为 2 718.58 a.u., 贡献率为 36.52%。干流水体 DOM 的陆源输入占比约为自生源组分的 1.9 倍,陆源输入特征较为显著,这与鸡啼门水道承担的行洪排涝功能相吻合^[26]。M2、M5 和 M6 采样点附近污染源排放强度较大,其中 M2 采样点类酪氨酸组分荧光强度有所增加^[45],特别是可见光区类酪氨酸增长幅度超过 30%,附近白藤水质净化厂及支流水系来水为潜在污染源; M5、M6 采样点的污染强度与支流较高浓度的污染物汇入有关,这与水质分析结果吻合。在人类强干扰区域,尤其是河口区,生活污染及水产养殖污染常成为其主要污染来源^[46]。采样点 M1~M3 与 M4~M6 是污染物排放的主要河段,生活

污水^[47]、养殖废水含有较多类蛋白质^[35,42],类酪氨酸组分常作为营养源被微生物快速地摄取消耗^[45,48-49],或许是不同光区类酪氨酸荧光强度较大波动的原因。M5 与 M6 附近密集的水产养殖及城区环形支流汇入是荧光强度再次升高的重要因素^[42,48]。

应用 PARAFAC 分析从支流样品中提取出 8 个荧光组分,结果如图 6 所示。其中,组分 D1 对应紫外光区类酪氨酸物质,多为低分子量和不稳定的有机物质,易作为营养源被利用转化为无机物^[36-38]。组分 D2 和 D3 对应不同光区类色氨酸物质,被认为来自于微生物降解水中浮游生物、藻类等残体产生的代谢产物,易于被微生物消耗利用^[44]。组分 D4 和 D5 的峰位置指示为陆源或海洋类腐殖质的光降解和微生物降解中间产物;组分 D6、D7 与 D8 对应不同光区类富里酸物质。支流 DOM 组分总荧光强度为 7 1108.16 a.u., 约为干流 DOM 总荧光强度的 9.5 倍。其中类蛋白组分 (D1+D2+D3) 荧光强度为 23 388.07 a.u.,

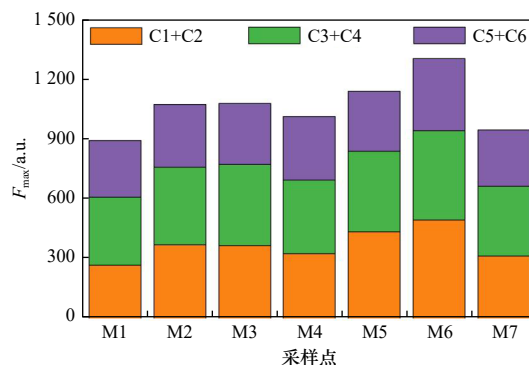


图 5 鸡啼门水道干流 DOM 组分荧光强度

Fig.5 Fluorescence intensities of DOM components in the main stream of Jitimen Waterway

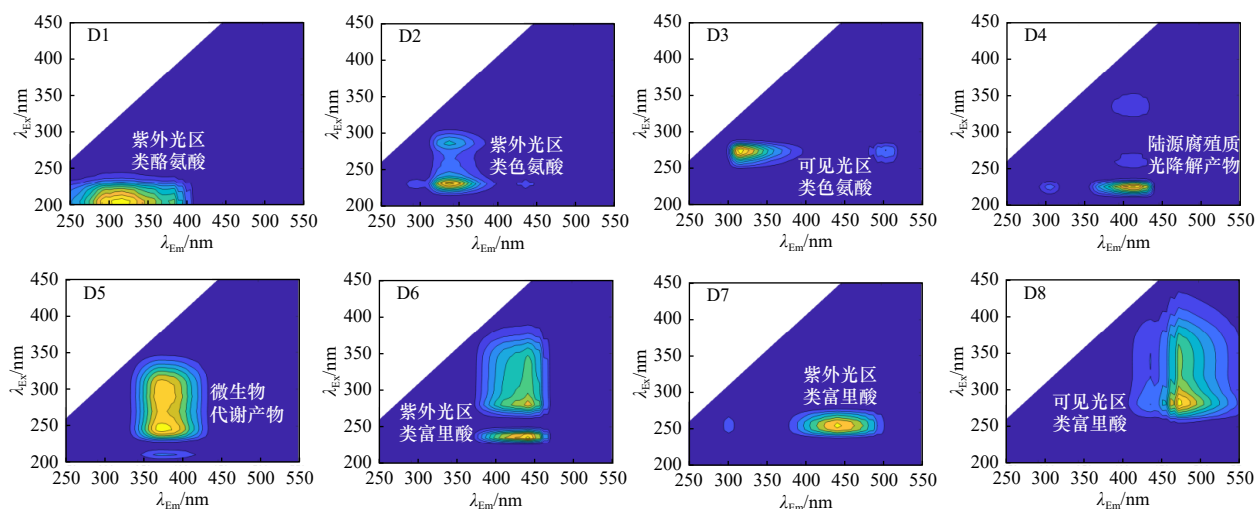


图 6 鸡啼门水道支流 DOM 荧光组分的 3D-EEMs 图谱

Fig.6 3D-EEMs of the DOM fluorescence components in tributaries of Jitimen Waterway

贡献率为 32.89%; 类富里酸组分 (C6+C7+C8) 荧光强度为 29 444.78 a.u., 贡献率为 41.41%; 在光降解及微生物作用下, 产生的中间体组分 (D4+D5) 荧光强度为 18 275.32 a.u., 贡献率为 25.70%。总体而言, 流经城区、居民区的支流荧光强度普遍偏高。从图 7 可以看出, 上游支流荧光强度 (尤其是类富里酸组分荧光相对丰度) 随流向升高, 从侧面印证了 M1 至 M2 河段良好的自净能力。T2、T5、T7、T12 等支流中类蛋白组分荧光丰度占比超过 45%, 强度接近干流类蛋白组分的 13 倍, 推测与汛期部分支流防止倒灌关闭水闸有关, 陆源营养盐输入并积累^[50], 浮游生物大量繁殖, 产生较多的内源性有机污染物。总体来看, 支流 DOM 除来自生活区、水产养殖区汇入外, 也有较大比例来自微生物降解产生, 即支流污染物来源呈现陆源和自生源的双重特征。支流汛期入干流污染负荷增大, 随之影响干流 DOM 组分特征与荧光强度。

2.3 相关性分析与来源解析

荧光指数 (FI)、腐殖化指数 (HIX) 和生物指数 (BIX) 等光谱参数可进一步解析 DOM 来源及组成特征, 结果如图 8 所示。由图 8 可见, 干支流荧光参数存在显著差异, 但各自群组内保持相对一致性, 呈现聚类特征。FI 可反映 DOM 类腐殖质与类蛋白物质的比例关系, 以自生源为主时 $FI > 1.9$, 以陆源输入为主时 $FI < 1.4$ ^[41]。干流 FI 指数平均值为 1.37 (< 1.4), 说明污染物的输入以陆源为主, 与 DOM 组分特征解析出的生活^[43]、农业^[51]、养殖业^[52] 等污染端源直接相关。

其中, M5、M7 采样点的 FI 值接近 1.6, 表现出陆源和自生源的双重特性, 这与支流汇入和较弱的潮汐顶托有关^[26]。HIX 可用于判断 DOM 的腐殖化程度, 当 $HIX < 4$ 时, 有机质的腐殖化程度较低; 当 $HIX > 10$ 时, 腐殖化程度高^[51]。鸡啼门水道干流 HIX 指数平均值为 2.61, 腐殖化程度较低, 与 PARAFAC 分析提取的组分特征吻合, 这与水体中微生物群落组成和周边土地利用类型有关, 在径流量较大的行洪水体中较为常见^[52-54]。BIX 可以反映新生成的类蛋白物质在 DOM 中的占比, 当 BIX 介于 0.6~0.7 之间时, DOM 主要来源于陆源; 当 BIX 介于 0.7~0.8 之间时, DOM 自生源特征为中等; 当 BIX 介于 0.8~1.0 之间时, 指示自生源输入 DOM 含量较高; 而当 $BIX > 1.0$ 时, DOM 则主要来自浮游植物、水生植物等分泌或其残体微生物降解^[44]。鸡啼门水道干流 BIX 指数平均值为 0.69, 指示污染以陆源输入为主^[51], 与 FI 指数的分析结果一致。

不同支流 HIX 表现出明显的差异及典型特征, HIX 指数平均值为 3.02, 腐殖化程度略高于干流, 支流 PARAFAC 提取出的类腐殖酸等高分子物质在干流中并未出现。BIX 指数平均值为 0.84, 指示自生源输入的 DOM 含量较高。FI 指数平均值为 1.60, 介于 1.4~1.9 之间, 说明陆源输入和自生源均是重要污染源。结合调研确认, 在汛期干流水位较高时, 部分支流水闸会处于关闭状态, 以防止干流倒灌, 水体流动性降低, 同时充足的陆源营养盐输入^[50], 促进浮游生物大量繁殖, 从而导致支流产生较多内源性有机污

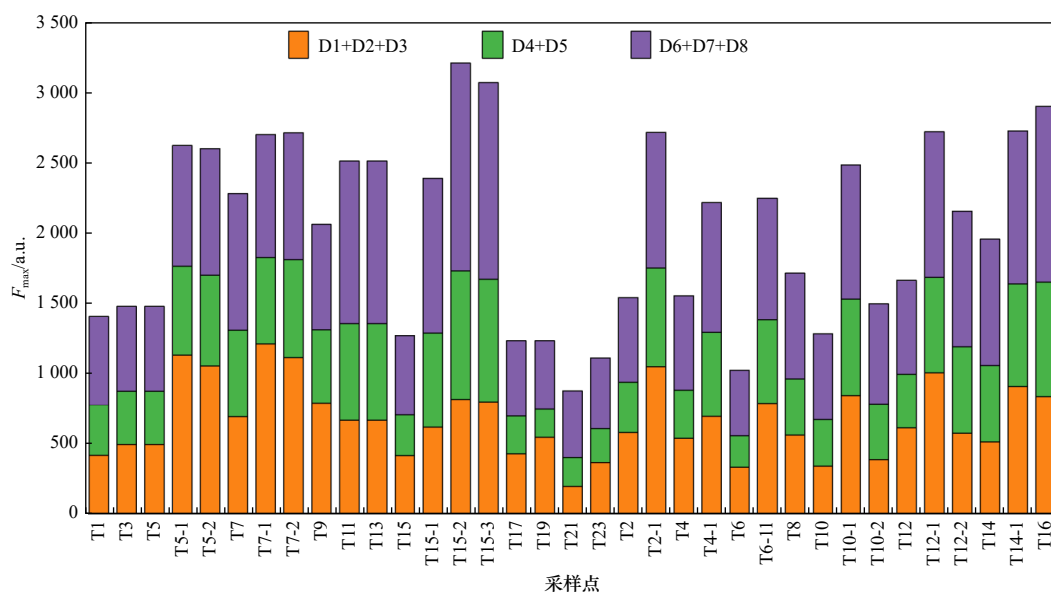
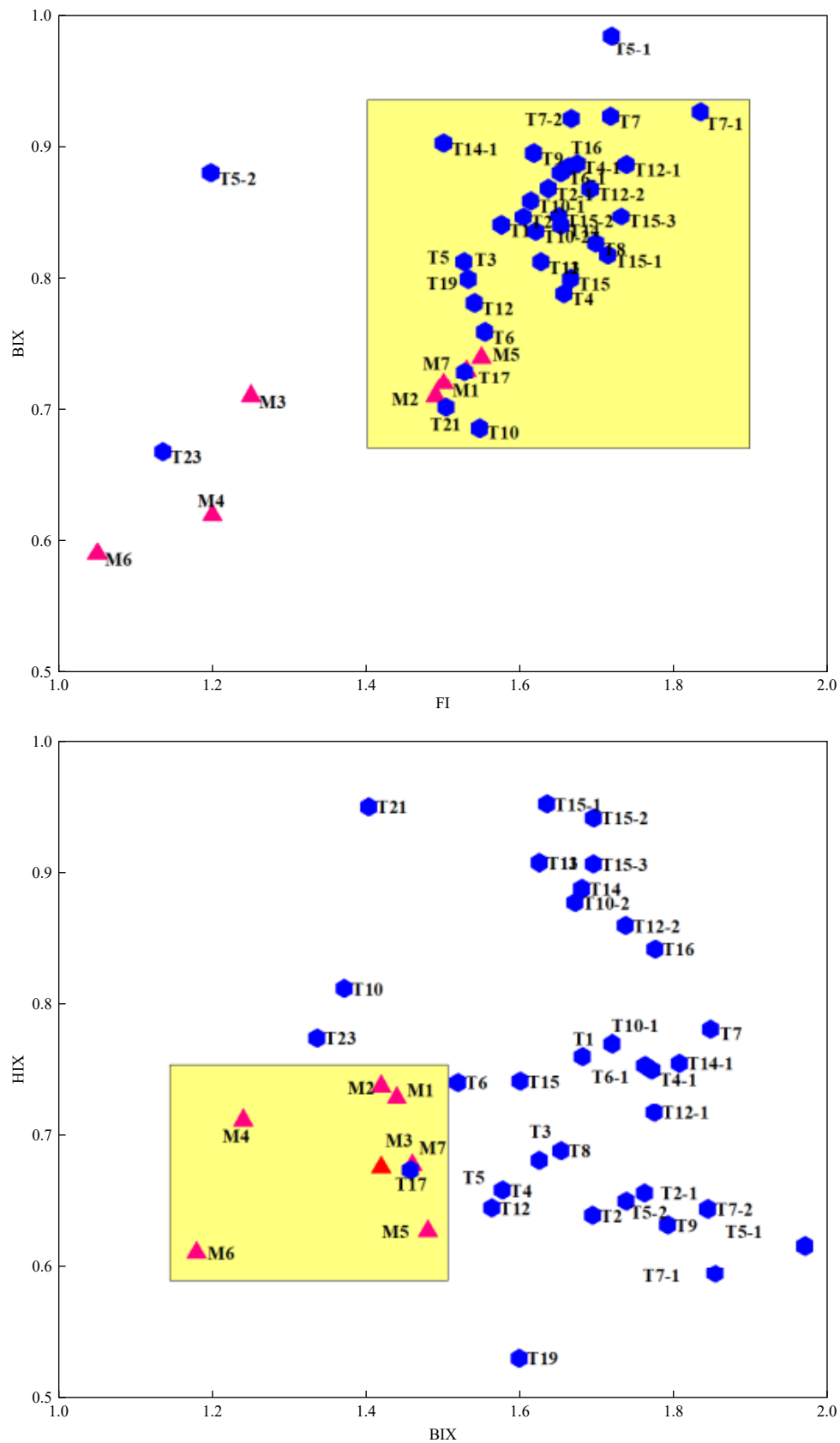


图 7 鸡啼门水道支流 DOM 组分荧光强度

Fig.7 Fluorescence intensities of DOM components in tributaries of Jitimen Waterway



注: 黄色矩形区域呈现显著聚类特征。

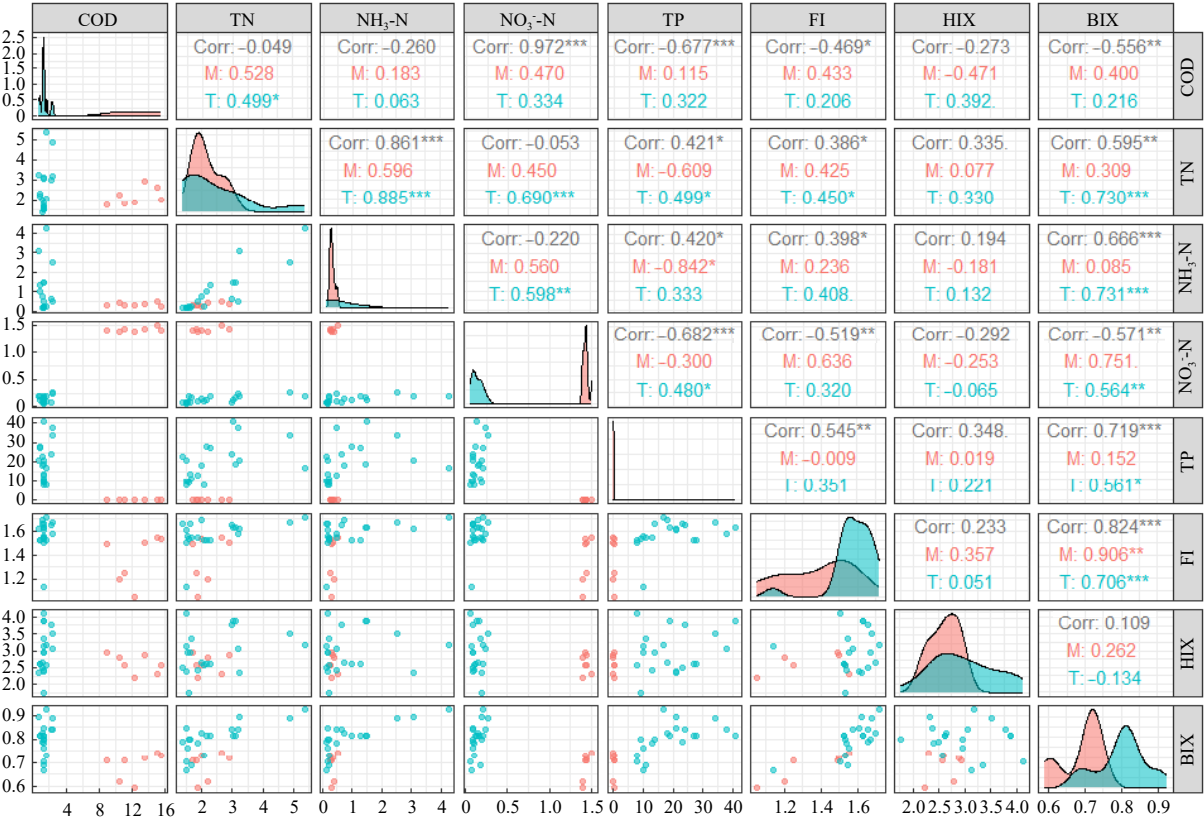
图 8 干支流 DOM 生物指数 (BIX)-荧光指数 (FI)、腐殖指数 (HIX)-生物指数 (BIX) 双谱图

Fig.8 Bi-spectral plots of BIX-FI and HIX-BIX for DOM

染物^[36]。此外,居民生活区污染物的排放及水产养殖废水亦会产生一定的类蛋白物质的排放,提高其 FI 指数^[39],这与 BIX 指数所反映的结论一致。

由图 9 可知,水质理化参数和 DOM 特征参数在干支流存在显著差异,分析二者之间关系有助于进一步揭示污染来源,溯清污染过程^[55]。COD 浓度与 NO₃⁻-N 浓度呈显著正相关 ($R=0.972$, $P<0.001$),在干支流各自组别内反而表现出较差的一致性 ($R=0.334\sim 0.470$),进一步印证了干流对汇入支流水质的直接响应关系;而各支流一般不相互连通,污染特征有所差异。TP 浓度与 BIX 指数呈显著正相关 ($R=0.719$, $P<0.001$),这与学者长期以来对 P 元素与内源污染释

放关系的研究相一致^[56];TP 浓度与 NO₃⁻-N 浓度呈显著负相关 ($R=-0.682$, $P<0.001$),这与硝化反硝化过程有关^[57]。BIX 升高指示自生源比重加大^[32],闸控支流水力不足致使藻类繁殖释放部分 TP,该过程中消耗大量溶解氧,抑制硝化过程并促进反硝化过程,呈现出 TP 浓度与 NO₃⁻-N 浓度的显著负相关关系,值得注意的是,该过程在水动力较好的干流并不显著。荧光参数 FI 与 BIX 之间存在显著的正相关关系 ($R=0.824$, $P<0.001$),并在干支流之间保持较高的一致性 ($R=0.706\sim 0.906$),这与两指标的指示意义相互交叉有关^[32],干支流样品均处在清晰的参数指示范围内,提高了 DOM 参数示踪污染来源的可靠性。



注: M 表示干流点位; T 表示支流点位。COD、TN、NH₃-N、NO₃⁻-N、TP 单位均为 mg/L, FI、HIX、BIX 均无量纲。

图 9 散点图矩阵揭示干支流 DOM 组分与理化参数之间的两两相关性

Fig.9 Scatter plot matrix illuminating the pairwise correlations between DOM fractions with physico-chemical parameters

3 结论

a) 鸡啼门水道干流水体基本达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) II 类水质标准,但各项水质参数随流向波动变化。上游河段自净能力较强,下游受支流汇入影响, TN、NH₃-N 和 COD 等浓度呈现先降后升的趋势。支流水质普遍较差,多为 GB 3838—2002 IV 类或 V 类水质,尤其是流经居民区和水产养殖区的环形支流, TN、NH₃-N 和 TP 等污染因子浓度

较高。

b) 干流水体中类酪氨酸、类富里酸和降解中间体为主要有机污染成分,且 M1~M3 和 M4~M6 河段荧光强度显著升高; M2、M5 和 M6 采样点附近存在较大的污染输入,为污染物排放热点区域。支流 DOM 荧光强度是干流的 9.5 倍,类蛋白质(如类酪氨酸、类色氨酸)与陆源腐殖质是 DOM 的主要贡献者。

c) 干流污染物主要来源于陆源输入,而支流则兼

具陆源和自生源输入特点。识别出支流 T5、T7 采样点呈生活污水排放污染特征, T14、T16 采样点呈养殖废水排放污染特征, T2、T4、T10 环形支流上多个采样点受闸控影响呈现自生源污染特征, 多参数相关性分析进一步印证了上述结论, 建议采取针对性治理与管控措施, 防治水污染, 改善水环境。

参考文献 (References):

- [1] 生态环境部. 2023 年中国海洋生态环境状况公报 [R]. 北京: 生态环境部, 2023.
- [2] 俞志明, 陈楠生. 国内外赤潮的发展趋势与研究热点 [J]. *海洋与湖沼*, 2019, 50(3): 474-486.
- YU Z M, CHEN N S. Emerging trends in red tide and major research progresses [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2019, 50(3): 474-486.
- [3] 刘静, 刘录三, 郑丙辉. 入海河口区水环境管理问题与对策 [J]. *环境科学研究*, 2017, 30(5): 645-653.
- LIU J, LIU L S, ZHENG B H. Problems and countermeasures of water environmental management in estuaries [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30(5): 645-653.
- [4] MEDINA M, KAPLAN D, MILBRANDT E C, et al. Nitrogen-enriched discharges from a highly managed watershed intensify red tide (*Karenia brevis*) blooms in Southwest Florida [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 827: 154149.
- [5] RODRIGUEZ F, ESCALERA L, REGUERA, et al. Red tides in the Galician rias: historical overview, ecological impact, and future monitoring strategies [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2024, 26(1): 16-34.
- [6] TIAN H, REN H, LI X, et al. Specificity, quality variation, assessment and treatment of estuarine water in the Pearl River Delta, South China [J]. *Journal of Environmental Informatics*, 2023. doi:10.3808/jei.202300496.
- [7] LIU F, ZHANG R, LI H L, et al. Distribution and adsorption-desorption of organophosphate esters from land to sea in the sediments of the Beibu Gulf, South China Sea: impact of Seagoing River input [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 917: 170359.
- [8] YAO H, NI T H, ZHANG T Z. Estimation of phosphorus flux into the sea through one reversing river using continuous turbidities and water quality modeling [J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2020, 22(5): 4251-4265.
- [9] 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.
- [10] LIU Y B, LI X W, HOU X Y. Spatiotemporal changes to the river channel and shoreline of the Yellow River Delta during a 40-year period (1976-2017) [J]. *Journal of Coastal Research*, 2019, 36(1): 128.
- [11] JIANG M, SHENG Y Q, TIAN C G, et al. Feasibility of source identification by DOM fingerprinting in marine pollution events [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 173: 113060.
- [12] WEN S, YANG Z, BIAO P, et al. Spatial-temporal distribution characteristics and traceability analysis of organic matter in Shahe Reservoir (Beijing, China) [J]. *Scientific Reports*, 2023, 13: 21524.
- [13] XIE H Y, LI J, LIU D Y. Characteristics and traceability analysis of nitrate pollution in the Yellow River Delta, China [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 821(1): 012020.
- [14] FAN C C, ZHANG P, SONG G F, et al. Traceability and emission reduction of dissolved inorganic nitrogen in Minjiang Estuary, China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(19): 10017.
- [15] WANG Z T, GUO Q J, TIAN L Y. Tracing phosphorus cycle in global watershed using phosphate oxygen isotopes [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 829: 154611.
- [16] ZHENG X D, LI X, SINGH B P, et al. Biochar protects hydrophilic dissolved organic matter against mineralization and enhances its microbial carbon use efficiency [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 795: 148793.
- [17] WAGNER S, SCHUBOTZ F, KAISER K, et al. Soothsaying DOM: a current perspective on the future of oceanic dissolved organic carbon [J]. *Frontiers in Marine Science*, 2020, 7: 341.
- [18] MINOR E C, OYLER A R. Dissolved organic matter in large lakes: a key but understudied component of the carbon cycle [J]. *Biogeochemistry*, 2023, 164(1): 295-318.
- [19] TANG G, ZHENG X, LI B R, et al. Trace metal complexation with dissolved organic matter stresses microbial metabolisms and triggers community shifts: the intercorrelations [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 314: 120221.
- [20] LIU M X, HAN X K, GUO L D, et al. Effects of Cu(II)-DOM complexation on DOM degradation: insights from spectroscopic evidence [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 921: 170928.
- [21] McKNIGHT D M, BOYER E W, WESTERHOFF P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1): 38-48.
- [22] STEDMON C A, MARKAGER S, BRO R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3): 239-254.
- [23] LEENHEER J A, CROUÉ J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(1): 18A-26A.
- [24] KIM M S, LIM B R, JEON P, et al. Innovative approach to reveal source contribution of dissolved organic matter in a complex river watershed using end-member mixing analysis based on spectroscopic proxies and multi-isotopes [J]. *Water Research*, 2023, 230: 119470.
- [25] HU A, CHOI M, TANENTZAP A J, et al. Ecological networks of dissolved organic matter and microorganisms under global change [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 3600.
- [26] 高广银. 基于珠江河口—河口一体化三维模型的污染物通量研究 [D]. 广州: 中山大学, 2015.
- [27] HE Z X, JIA L W, JIA Y H, et al. Effects of flood events on sediment transport and deposition in the waterways of Lingding Bay, Pearl River Delta, China [J]. *Ocean & Coastal Management*, 2020, 185: 105062.
- [28] FOFONOVA V, DANILOV S, ANDROSOV A, et al. Impact of wind and tides on the Lena River freshwater plume dynamics in the summer season [J]. *Ocean Dynamics*, 2015, 65(7): 951-968.
- [29] 徐娟, 李秋艳, 林巧云, 等. 土地利用/覆盖对华南地区感潮河流碳分布格局的影响 [J]. *环境科学研究*, 2023, 36(6): 1147-1155.
- XU J, LI Q Y, LIN Q Y, et al. Land use drives the spatial patterns of carbon in a Tidal River in Southern China [J]. *Research of*

- Environmental Sciences,2023,36(6):1147-1155.
- [30] 江沛霖,王廷华,沈健聪.鸡啼门演变趋势[J].人民珠江,1993(1):24-27.
- [31] 陈丽棠,吕忠华.珠江河口治理[J].水利水电技术,2000(1):41-44.
- [32] ANDRADE-EIROA Á,CANLE M,CERDÁ V.Environmental applications of excitation-emission spectrofluorimetry:an in-depth review[J].Applied Spectroscopy Reviews,2013,48(1):41-49.
- [33] LIU H N,DU Y,SHI Z Y,et al.Effects of reservoir construction on optical and molecular characteristics of dissolved organic matter in a typical P-contaminated river[J].*Chemosphere*,2023,341:140037.
- [34] KANDADDARA BADALGE N D,KIM J,LEE S,et al.Land use effects on spatiotemporal variations of dissolved organic matter fluorescence and water quality parameters in watersheds,and their interrelationships[J].*Journal of Hydrology*,2024,631:130840.
- [35] YU H B,SONG Y H,GAO H J,et al.Applying fluorescence spectroscopy and multivariable analysis to characterize structural composition of dissolved organic matter and its correlation with water quality in an urban river[J].Environmental Earth Sciences,2015,73(9):5163-5171.
- [36] OU L J,LUNDGREN V,LU S H,et al.The effect of riverine dissolved organic matter and other nitrogen forms on the growth and physiology of the dinoflagellate *Prorocentrum minimum* (Pavillard) Schiller[J].*Journal of Sea Research*,2014,85:499-507.
- [37] WEI M J,GAO C,ZHOU Y J,et al.Variation in spectral characteristics of dissolved organic matter in inland rivers in various trophic states,and their relationship with phytoplankton[J].*Ecological Indicators*,2019,104:321-332.
- [38] JURGENSON I,AIGARS J.Bioavailability of riverine dissolved organic matter to phytoplankton in the marine coastal waters[J].*Estuarine,Coastal and Shelf Science*,2012,107:97-104.
- [39] 陈昭宇,李思悦.三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征[J].环境科学,2019,40(12):5309-5317.
- CHEN Z Y,LI S Y.Absorption and fluorescence spectra of dissolved organic matter in rivers of the three gorges reservoir area under the background of urbanization[J].Environmental Science,2019,40(12):5309-5317.
- [40] NI M,LI S.Ultraviolet humic-like component contributes to riverine dissolved organic matter biodegradation[J].Journal of Environmental Sciences,2023,124:165-75.
- [41] 李晓洁,高红杰,郭冀峰,等.三维荧光与平行因子研究黑臭河流 DOM[J].*中国环境科学*,2018,38(1):311-319.
- LI X J,GAO H J,GUO J F,et al.Analyzing DOM in black and odorous water bodies using excitation-emission matrix fluorescence with PARAFAC[J].*China Environmental Science*,2018,38(1):311-319.
- [42] YE Q,ZHANG Z T,LIU Y-C,et al.Spectroscopic and molecular-level characteristics of dissolved organic matter in a highly polluted urban river in South China[J].*ACS Earth and Space Chemistry*,2019,3(9):2033-2044.
- [43] 李丹,范中亚,罗千里,等.华南中小型闸控入海河流溶解有机质特征及藻源影响[J].*中国环境科学*,2024.doi:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20231018.001.
- LI D,FAN Z Y,LUO Q L,et al.Characteristics and algal source effect of dissolved organic matter in small and medium-sized gate-controlled seagoing rivers of South China[J].*中国环境科学*,2024.doi:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20231018.001.
- [44] GOODMAN K J,BAKER M A,WURTSBAUGH W A.Lakes as buffers of stream dissolved organic matter (DOM) variability: temporal patterns of DOM characteristics in mountain stream-lake systems[J].*Journal of Geophysical Research*,2011,116:1-15.
- [45] 张道萍,张铃松,孟凡生,等.黑龙江流域典型断面水体 DOM 荧光特性分析[J].环境科学研究,2021,34(5):1099-1110.
- ZHANG D P,ZHANG L S,MENG F S,et al.Fluorescence characteristics analysis of DOM in typical section of Heilongjiang River Basin[J].*Research of Environmental Sciences*,2021,34(5):1099-1110.
- [46] SHOUSHA S,MARANGER R,LAPIERRE J-F.Contrasting seasons and land uses alter riverine dissolved organic matter composition[J].*Biogeochemistry*,2022,161(2):207-226.
- [47] KAMJUNKE N,NIMPTSCH J,HARIR M,et al.Land-based salmon aquacultures change the quality and bacterial degradation of riverine dissolved organic matter[J].*Scientific Reports*,2017,7(1):43739.
- [48] LIU Y,HU Y,YU C,et al.Spatiotemporal optical properties of dissolved organic matter in a sluice-controlled coastal plain river with both salinity and trophic gradients[J].*Journal of Environmental Sciences*,2023,129:1-15.
- [49] ZHU T,DUAN P,HE J,et al.Sources,composition,and spectroscopic characteristics of dissolved organic matter extracted from sediments in an anthropogenic-impacted river in Southeastern China[J].*Environmental Science and Pollution Research*,2017,24(32):25431-25440.
- [50] HU X,ZHOU Y,ZHOU L,et al.Urban and agricultural land use regulates the molecular composition and bio-lability of fluvial dissolved organic matter in human-impacted Southeastern China[J].*Carbon Research*,2022,1(19):1-14.
- [51] WAGNER S,RIEDEL T,NIGGEMANN J,et al.Linkage the molecular signature of heteroatomic dissolved organic matter to watershed characteristics in world rivers[J].*Environmental Science & Technology*,2015,49(23):13798-13806.
- [52] AUTIO I,SOINNE H,HELIN J,et al.Effect of catchment land use and soil type on the concentration,quality,and bacterial degradation of riverine dissolved organic matter[J].*Ambio*,2015,45(3):331-349.
- [53] XU R,ZHANG J,LI J,et al.Deciphering riverine dissolved organic matter biodegradation:evidence from three-dimensional fluorescence[J].*Journal of Environmental Chemical Engineering*,2023.doi:10.1016/j.jece.2023.110296.
- [54] LIU D,BAI M,YAN X,et al.Applying EEM spectra with absolute principal component coefficients to explore characteristic fingerprints and fractions of DOM from diverse land-use soils in a large-scale irrigation area[J].*Catena*,2024,238:107903.
- [55] 王雯雯,郑丙辉,郑朔方,等.呼伦湖水体悬浮颗粒物中有机质的赋存特征及来源解析[J].环境科学研究,2021,34(3):558-566.
- WANG W W,ZHENG B H,ZHENG S F,et al.Characteristics and sources of suspended particulate organic matter in Lake Hulun[J].*Research of Environmental Sciences*,2021,34(3):558-566.
- [56] 杨蓉,李垒.碳氮氧稳定同位素技术在水生态环境中的应用[J].环境科学研究,2022,35(1):191-201.
- YANG R,LI L.Applications of stable carbon,nitrogen,and oxygen isotope techniques in aquatic environment and ecology[J].*Research of Environmental Sciences*,2022,35(1):191-201.
- [57] XIA X,ZHANG S,LI S,et al.The cycle of nitrogen in river systems: sources,transformation,and flux[J].*Environmental Science: Processes & Impacts*,2018,20(6):863-91.