

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.07.021

基于DOM荧光光谱分析的初期雨水径流污染物溯源

钟江丽^{1,2}, 沈捷^{1,2}, 高华³, 沈大利⁴, 周永潮⁴

(1. 中国电建集团华东勘测设计研究院有限公司, 浙江 杭州 311122; 2. 浙江省华东生态环境工程研究院, 浙江 杭州 311122; 3. 中国美术学院风景建筑设计研究总院有限公司, 浙江 杭州 310012; 4. 浙江大学 市政工程研究所, 浙江 杭州 310058)

摘要: 初期雨水污染物质的输入逐渐成为城市地表水体污染的重要来源,对其进行溯源可为源头控制和精细化管理提供依据。为此,考察了HZ市某区域雨水径流中氮、磷、有机碳浓度的变化规律,采用初期冲刷比值 FF_n 分析了其初期效应,结合可溶性有机物(DOM)的荧光光谱平行因子分析(EEM-PARAFAC)与主成分分析(PCA),探究初期雨水污染的主要来源,并利用绝对主成分线性回归法(APCS-MLR)分配来源比例。结果表明,前30%的降雨径流中携带了超过50%的污染负荷($FF_{30}=1.7$),径流存在一定的初期效应。初期雨水径流中的磷和有机碳污染主要来自城市绿地(74%和85%),少部分来自居民区(19%和6%);氮污染也主要来自城市绿地(52%),但有少部分来自生活污水(28%),其中氨氮主要来自生活污水(69%)。

关键词: 初期雨水; 污染溯源; 可溶性有机物; 荧光光谱; 平行因子分析

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)07-0133-06

Source Tracing of Initial Rainwater Runoff Pollutants Based on DOM Fluorescence Spectrum Analysis

ZHONG Jiang-li^{1,2}, SHEN Jie^{1,2}, GAO Hua³, SHEN Da-li⁴, ZHOU Yong-chao⁴

(1. PowerChina Huadong Engineering Corporation Limited, Hangzhou 311122, China; 2. Huadong Eco-Environmental Engineering Research Institute of Zhejiang Province, Hangzhou 311122, China; 3. The Design Institute of Landscape & Architecture China Academy of Art Co. Ltd., Hangzhou 310012, China; 4. Institute of Municipal Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: The input of initial rainwater pollutants has gradually become an important source of urban surface water pollution. Tracing the source can provide a basis for source control and management. Therefore, this paper investigated the variation law of nitrogen, phosphorus and organic carbon concentrations in rainwater runoff in a region of HZ city, and analyzed the initial effect by using first flushing ratio (FF_n). The main sources of initial rainwater pollution were identified by combining the excitation-emission matrix parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) and principal component analysis (PCA) of dissolved organic matter (DOM), and the contribution rate of different sources was distributed by using absolute principal components score and multivariate linear regression (APCS-MLR). The first 30%

基金项目: 中国电建集团华东勘测设计研究院资助项目(HDY-CG19-2019118)

通信作者: 沈捷 E-mail: shen_j7@hdec.com

of rainfall runoff carried more than 50% of the first flush load (FF_{30} of 1.7), and the runoff had a certain first flush effect. The phosphorus and organic carbon pollution in initial rainwater runoff mainly came from urban green space (74% and 85%), and a small part came from residential areas (19% and 6%). The nitrogen pollution also mainly came from the urban green space (52%), and a small part came from domestic sewage (28%), of which ammonia nitrogen mainly came from domestic sewage (69%).

Key words: initial rainwater; pollution tracing; dissolved organic matter; fluorescence spectrum; parallel factor analysis

城市水环境治理是我国环保工作的重点。得益于排水管网提标改造、提质增效等工作的落实以及监管的加强,污水收集率明显提升,水体点源污染得到有效控制,但面源污染的比例却日益增加,导致局部地区地表水体仍时常处于严重污染的状态^[1]。雨水径流面源污染是造成该状况的重要原因之一,已逐渐成为城市地表水体的主要污染来源^[2]。因此,加强雨水径流污染的精细化治理对提升城市水环境具有重要意义。

雨水径流污染溯源分析是实现精细化污染治理的重要前提。对可溶性有机物(DOM)进行三维荧光光谱(EEM)分析是溯源的主要方法之一。各类水体和污(废)水中通常都含有DOM,其EEM会随着荧光蛋白种类、浓度等的不同而呈现出不同的特征,通过对比受纳水体与潜在污染源的EEM,可帮助识别污染来源。这种对比通常是定性分析,而Stedmon等^[3]提出的平行因子分析法(PARAFAC)可对EEM进行进一步定量分析,得到DOM的荧光组分、浓度和比例,用以探究与其中一些特征组分相关联的污染物质的产生、转化和转移。这些DOM组分信息结合多种数理统计工具,可对污染源进行准确识别和进一步的定量分析。比如,结合正向矩阵分解模型(PMF)可以识别城市河道中多种抗生素的来源和比例^[4],结合主成分分析(PCA)可以识别排水系统溢流中氮、磷等营养物质的来源^[5],结合相关性分析可以对一些新兴污染物来源进行高效识别。

本研究选取HZ市雨水径流污染严重的ZSG区域的排水口为主要研究对象,根据DOM的荧光光谱分析,针对该地区的雨水径流污染开展溯源研究,以为ZSG区域的雨水径流污染控制提供指导,为平原河网的雨水径流污染溯源提供参考案例。主要研究内容如下:①调查城市雨水排放系统排水口的氮、磷、有机物等污染物的变化规律,判断是否存

在初期效应;②统计分析排放的雨水径流水质指标变化,并结合潜在污染源的DOM荧光组分特征,识别雨水径流污染主要来源;③定量计算各主要污染来源的组成比例。

1 研究区域与方法

1.1 研究区域

ZSG区域经过长期综合的水环境治理,河道水质达标情况较好,但是在降雨情况下,高负荷的营养物质随着雨水径流的排放进入河道,部分河段水质易恶化、黑臭。2020年,该区域河道监测断面水质长期处于Ⅲ~Ⅳ类水平,但是在降雨影响下,存在降至Ⅴ类甚至劣Ⅴ类水平的情况。为进一步实现雨水径流污染的精细化控制,需要判断雨水径流面源污染来源和比例,以便于后续开展污染治理的科学决策。选取某一雨水排放口为研究对象,该雨水排放口所连接的雨水管网干管采用DN400~1 000的混凝土管道,管网服务面积约为69 432 m²,主要为居住和商业用地。利用GIS提取下垫面信息,下垫面主要有4类:屋顶(占35%)、城市绿地(占28%)、柏油路面(占22%)、砖砌路面(占10%)。在雨水排放口末端雨水井采集径流样品。

1.2 采样方法

2020年8月—11月,在雨水井中进行了4次典型降雨事件的径流样品采集,采样间隔为5 min。同时,还对柏油路面、砖砌路面、城市绿地等地表的雨水径流,以及居民区雨水径流和污水井内生活污水进行了潜在污染源样品的采集。各类样品的采集数量如表1所示。

在采样过程中,常规水质参数样品按照相应的监测技术规范进行采样、分装和保存;DOM的EEM分析样品分装于500 mL聚乙烯采样瓶中,密封后于4℃避光保存,48 h内完成分析。

表1 各类样品的采集数量

Tab.1 Number of samples collected 个

采样时间	雨水井水样	柏油路面水样	砖砌路面水样	城市绿地水样	污水井水样	居民区雨水样
2020-08-10	18	6	6	6	6	
2020-09-16	24	6	6	6	6	
2020-10-16	24	6	6	6	6	4
2020-11-26	24	6	6	6	6	4

1.3 测试方法

$\text{NH}_3\text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法测定, $\text{NO}_3\text{-N}$ 采用酚二磺酸分光光度法测定,TP采用钼锑抗分光光度法测定,TN采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定,总有机碳(TOC)采用燃烧氧化-非分散红外吸收法测定。另外,依据测得的参数对总凯氏氮(TKN)和有机氮(TON)进行估算,其中,TKN浓度约为TN与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度之差,TON浓度约为TN与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的浓度之差。

DOM的荧光组分测定主要分为EEM分析和PARAFAC分析两步。水样经0.22 μm 滤膜过滤后,先采用HORIBA AquaLog光谱测试仪测定EEM,然后在MATLAB(2016a)中使用DOMFluor(ver 1.7)工具包对EEM进行PARAFAC分析,获得DOM的主要荧光组分和含量^[3]。

1.4 初期效应分析

为分析雨水径流是否存在初期效应,即初期雨水是否携带了这场降雨所产生的大部分污染负荷,进行了雨水径流的浓度初期冲刷效应和质量初期冲刷效应分析。首先,将雨水径流水质参数绘制成浓度-时间曲线,如果污染浓度峰值出现在初期,即认为存在浓度初期冲刷效应。其次,以累积排放污染物质量占总排放量的比例与相应的累积排放径流体积占总体积的比例之比作为初期冲刷比值 FF_n (最初 $n\%$ 的径流携带的污染物),用以表征质量初期冲刷效应^[6]。 FF_n 值越大,表明质量初期冲刷效应越强。另外,也可使用 FF_n 判断是否存在初期效应,但其标准尚无定论,从宽松到严格有 $\text{FF}_{10}>1$ 、 $\text{FF}_{25}>2$ 、 $\text{FF}_{30}>2.6$ 、 $\text{FF}_{20}>4$ 等^[6]。

1.5 溯源分析方法

为识别污染来源,利用相关性分析、主成分分析(PCA)和主成分分析-绝对主成分分数-多元线性回归受体模型(PCA-APCS-MLR)对研究区域的雨水径流污染来源进行解析。首先,采用相关性分析

和PCA方法定性确定污染来源。当指标受PCA中同一主成分影响明显时,代表其变化趋势类似,来源可能相似或相同。这种影响的强弱可以用荷载因子表示:

$$L_{ij} = \sqrt{\lambda_i} e_{ij} \quad (1)$$

式中: L_{ij} 是指标 j 在主成分 i 上的荷载因子; λ_i 是主成分 i 的特征根; e_{ij} 是主成分 i 的特征向量在指标 j 上的分量。 L_{ij} 数值上等于主成分 i 与指标 j 的相关性系数,代表了主成分 i 对指标 j 的影响大小。再结合这些指标与潜在污染源的DOM荧光组分相关性上的一致性,可将主成分代表的污染源与潜在污染源对应。更进一步地,基于PCA方法可得到雨水径流污染指标的绝对主成分分数(APCS),对其进行多元线性回归分析(MLR),可得到各主成分代表的污染源对各污染指标的贡献率,该过程可用下式表示:

$$C_{ki} = \text{CONST}_i + \sum_{j=1}^n (R_{ji} \times \text{APCS}_{jk}) \quad (2)$$

式中: C_{ki} 为径流样品 k 中污染物指标 i 的浓度; CONST_i 为污染物指标 i 的多元回归常数项,代表了不能被各主成分(PC)解释的未知来源的贡献; n 为主要污染源的个数; R_{ji} 为来自污染源 j 的污染物指标 i 的回归系数; APCS_{jk} 为样品 k 中污染源 j 的APCS。其中, $R_{ji} \times \text{APCS}_{jk}$ 表示污染源 j 对样品 k 中污染物指标 i 的贡献,将其除以 C_{ki} 即为对应的贡献率。

2 结果与讨论

2.1 雨水径流水质变化特征

2020年10月16日降雨事件产生的雨水径流中各污染指标的浓度变化如图1所示。可以看出,在降雨历时15~25 min左右,氮、磷和有机碳指标浓度升至峰值,之后随着降雨的持续进行,各指标浓度呈下降趋势并最终趋于稳定。其余3次降雨事件中也有类似的变化规律。据此可知,ZSG区域初期雨水径流中的污染物浓度明显高于后期径流,存在一定的浓度初期冲刷效应。

4次降雨事件中雨水径流各指标初期冲刷比值 FF_n 的平均值如图2所示。可知,4次降雨事件中TN、TON、TKN、TP和TOC的 FF_{20} 平均值相对较大,而 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的 FF_{20} 平均值相对较小,说明前者在前20%体积径流中的初期冲刷效应相对较强,而后者较弱;其余 FF_n 值也呈现出类似规律。此外,

各指标均表现出 $FF_{10} > FF_{20} > FF_{30} > FF_{40}$, 说明整体上初期冲刷效应随着径流排放体积的变大而减小。总体来看, ZSG 区域部分降雨存在一定的初期效应, 初期雨水径流携带了大部分污染负荷。

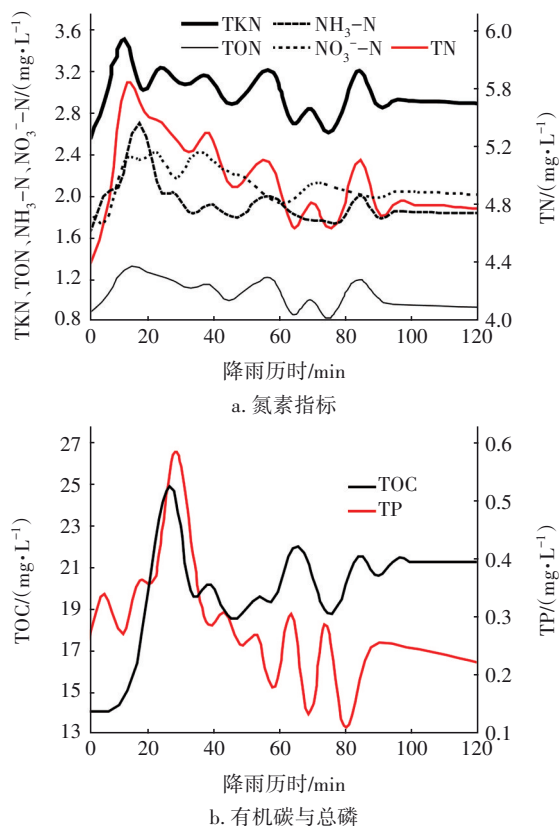


图1 2020年10月16日降雨事件中雨水径流水质的变化
Fig.1 Variation of runoff quality during rainfall event on October 16, 2020

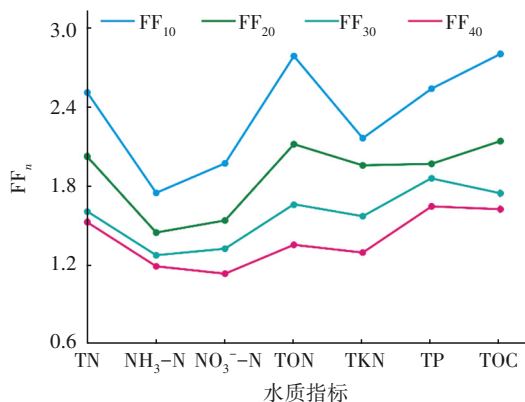


图2 4次降雨事件初期冲刷比值的平均值
Fig.2 Mean values of the first flush ratios in four rainfall events

2.2 污染源 DOM 组成特征

对水样进行EEM-PARAFAC分析, 其中的DOM荧光物质组成见表2。可知, 雨水径流和潜在污染

源中主要存在6种DOM荧光组分(C1~C6)。

表2 DOM主要荧光组分及性质

Tab.2 Main fluorescent components and properties of DOM

组分	发射波长/nm	激发波长/nm	对应的物质性质
C1	320	276	酪氨酸类荧光; 沥青路面径流的主要DOM组分 ^[7]
C2	338	<254, 291	色氨酸类荧光; 沥青路面径流的第二大DOM组分 ^[7]
C3	302	273	酪氨酸类荧光; 在砖砌路面径流中也有较高含量 ^[5] , 主要来自城市地区DOM ^[8]
C4	393	<254, 303	人为影响产生的腐殖质和富里酸类荧光; 主要来自高度腐化的、存在较长时间的生活污水 ^[5]
C5	347	279	色氨酸类荧光; 常用的粪便指示剂, 主要来自新近产生的生活污水 ^[9] , 在雨水管道中偶见检出 ^[10]
C6	476	258, 有长尾部	腐殖酸类荧光; 主要是陆源DOM ^[11] , 在生活污水中几乎检不出

图3是各潜在污染源DOM的荧光物质组成。可知, C1和C2组分在柏油路面的径流样品中占比较高, 而在城市绿地等其他来源的径流样品中占比较低; C3组分在居民区雨水径流样品中占据主导地位; C4组分在柏油路面径流、砖砌路面径流、生活污水样品中占比较高, 而在城市绿地和居民区径流样品中占比较低; C5组分在生活污水样品中占比较高, 但在其他类型潜在污染源中占比相对较低; C6组分在城市绿地径流样品中占据主导地位。这些污染源的荧光物质组成特征与表2中各荧光蛋白在相关研究中的性质相符。

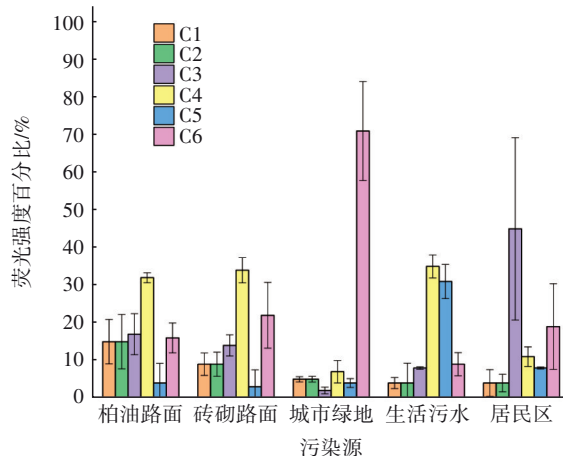


图3 潜在污染源的DOM组成
Fig.3 DOM composition of potential pollution sources

表3是排放口雨水径流样品中DOM荧光组分占比与各污染物浓度之间的皮尔逊相关系数。可知,污染物指标与指示剂DOM组分之间的相关性较强,比如生活污水的特征组分C5的占比与多种氮污染指标相关,这些变化趋势上的一致性有助于后续的污染源识别分析。

表3 雨水径流中DOM荧光组分占比与各污染物浓度之间的皮尔逊相关系数

Tab.3 Pearson correlation coefficient between proportion of DOM fluorescence components and various pollutants concentration in rainwater runoff

项目	C1	C2	C3	C4	C5	C6
NH ₃ -N	-0.561*	-0.581**	0.134	0.483*	0.426*	0.142
TP	-0.514*	-0.543*	0.342*	0.202	0.190	0.760**
TN	-0.329*	-0.342*	0.069	0.275	0.379*	0.447*
NO ₃ ⁻ -N	-0.237	-0.241	-0.265	0.285	0.340*	0.665**
TKN	-0.388*	-0.403**	0.163	0.387*	0.381*	0.591**
TON	-0.448*	-0.453**	0.155	0.108	0.194	0.767**
TOC	-0.438*	-0.441**	0.170	0.100	0.151	0.855**
注: “*”表示在0.05水平上显著相关; “**”表示在0.01水平上显著相关。						

2.3 雨水管道排放口污染源解析

由图2可知,4次降雨事件的FF₃₀平均值约为1.7,说明前30%的径流中携带了平均超过50%的污染负荷,因此将该部分初期雨水径流作为污染源解析的主要对象。对其参数进行PCA分析,结果如表4所示。采用PCA方法得到3个主成分(PC1、PC2和PC3),在各污染参数上荷载各不相同,体现了不同污染源对各指标的影响强弱。

表4 水质指标在各PC上的荷载因子
Tab.4 Loading of pollutants on principal factors

项 目	PC1	PC2	PC3
NH ₃ -N	-0.072	0.962	0.144
TP	0.741	0.017	0.357
TN	0.608	0.347	0.103
NO ₃ ⁻ -N	0.774	0.177	0.057
TKN	0.567	0.433	0.074
TON	0.855	0.097	0.113
TOC	0.974	0.022	0.035

PC1在TP、TN、NO₃⁻-N、TKN、TON、TOC上都存在较高荷载,特别在TOC上荷载极高,这说明PC1表征的污染源对这些指标贡献较大。由表3可知,这些污染指标都主要与C6组分的占比存在较强的

正相关性,即初期雨水中这些污染指标的上升主要伴随着C6在DOM中占比的上升。由图3中各污染源的DOM组成特征可知,C6在城市绿地径流中占主导地位,所以初期雨水中这些污染指标的升高伴随着源自城市绿地径流中DOM的比例上升。据此判断PC1代表的是来自城市绿地的径流污染。

PC2在NH₃-N上有高荷载,在TN、TKN上也有一定的荷载。由表3可知,NH₃-N、TN和TKN浓度与C4、C5占比存在明显的正相关性,并且与C5占比的相关性更强,即初期雨水中NH₃-N、TKN和TN浓度的上升伴随着C4、C5占比的同时上升,并且主要是C5占比的升高。由图3可知,在生活污水的DOM中同时含有较高比例的C4和C5,并且相较于其他潜在污染源,其C5占比具有明显优势,所以初期雨水的NH₃-N以及部分TN、TKN的升高伴随着源自生活污水的DOM的比例上升。由此判断PC2代表的是来自生活污水的污染。

PC3仅在TP上有较为明显的荷载。由表3可知,TP浓度除了与C6占比有较强的正相关性,还与C3占比存在一定的正相关性,说明TP除了主要受C6所指示的污染源PC1的影响以外,还部分受到了C3指示的污染源的影响。根据图3,C3是居民区雨水径流中含量较高的DOM组分,说明初期雨水中的TP有一部分源自居民区雨水径流,由此判断,PC3代表的是来自居民区雨水径流的污染。

识别各污染指标的主要污染源后,采用PCA-APCS-MLR计算了各污染源的比例。结果显示,初期雨水的污染来源中,磷污染(以TP计)和有机物污染(以TOC计)主要来自城市绿地(约74%和85%),有少部分来自居民区(约19%和6%),极少部分来自生活污水(均约3%),另外有小部分来自模型无法解释的未知污染源(约4%和6%)。氮污染(以TN计)也主要来自城市绿地(约52%),但是有一部分来自生活污水(约28%),其中尤其是氨氮主要来自生活污水(约69%),此外还有约14%的氮污染来自居民区,另有约6%来自未知来源。

3 结论

① ZSG区域部分降雨存在初期效应,初期雨水径流携带了大部分污染负荷。初期雨水污染源结果表明,磷污染和有机物污染主要来自DOM中腐殖酸类荧光组分C6所指示的城市绿地雨水径流,

少部分来自酪氨酸类荧光组分C3所指示的居民区雨水径流;而氮污染虽然也主要来自城市绿地雨水径流,但是有少部分来自人类活动产生的富里酸类荧光组分C4、色氨酸类荧光组分C5所指示的不明途径进入雨水管道的生活污水;另外,大部分氨氮污染来自生活污水。因此,有必要进行城市绿地土壤渗透性改良、雨污混接排查或排放口末端污染处理设施建设等,以减轻初期雨水对水环境的污染。

② 由EEM-PARAFAC分析得到的DOM荧光组分能高效指示雨水径流污染源特征,结合数理统计工具,能实现雨水径流污染的追溯和分配,可为后续污染精准治理和精细化管理提供可靠依据,对雨水污染控制具有重要的指导意义。

参考文献:

- [1] 任珂君,楼少华,唐颖栋,等. 深圳市重点面源污染源整治研究及实践[J]. 中国给水排水, 2021, 37(18): 35-41.
REN Kejun, LOU Shaohua, TANG Yingdong, *et al.* Research and practice on the remediation of key non-point source pollution sources in Shenzhen [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(18): 35-41 (in Chinese).
- [2] 孙艳涛,杨敏,陈奇良. 合肥市店埠河初期雨水面源污染治理案例分析[J]. 中国给水排水, 2020, 36(10): 30-34.
SUN Yantao, YANG Min, CHEN Qiliang. Case study on non-point source pollution control of initial rainwater in Hefei Dianbu River [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(10): 30-34 (in Chinese).
- [3] STEDMON C A, BRO R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial [J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2008, 6(11): 572-579.
- [4] ZHANG Y P, ZHANG B, HE Y L, *et al.* DOM as an indicator of occurrence and risks of antibiotics in a city-river-reservoir system with multiple pollution sources [J]. Science of the Total Environment, 2019, 686: 276-289.
- [5] CHEN H, LIAO Z L, GU X Y, *et al.* Anthropogenic influences of paved runoff and sanitary sewage on the dissolved organic matter quality of wet weather overflows: an excitation-emission matrix parallel factor analysis assessment [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(3): 1157-1167.
- [6] 李贺. 上海城区径流水质特性研究[D]. 上海: 同济大学, 2006: 106-118.
LI He. Study on Water Quality Characteristics of Urban Runoff in Shanghai [D]. Shanghai: Tongji University, 2006: 106-118 (in Chinese).
- [7] 于振亚,杜晓丽,王蕊,等. 交通密度对道路雨水径流溶解性有机物污染特性的影响[J]. 环境科学学报, 2018, 38(2): 528-535.
YU Zhenya, DU Xiaoli, WANG Rui, *et al.* Impact of traffic density on dissolved organic matter in road stormwater runoff [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(2): 528-535 (in Chinese).
- [8] PENG J F, REN Z Y, SONG Y H, *et al.* Impact of spring flooding on DOM characterization in a small watershed of the Hun River, China [J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 73(9): 5131-5140.
- [9] SORENSEN J P R, BAKER A, CUMBERLAND S A, *et al.* Real-time detection of faecally contaminated drinking water with tryptophan-like fluorescence: defining threshold values [J]. Science of the Total Environment, 2018, 622/623: 1250-1257.
- [10] CARSTEA E M, BRIDGEMAN J, BAKER A, *et al.* Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: a review [J]. Water Research, 2016, 95: 205-219.
- [11] RANTALA M V, LUOTO T P, NEVALAINEN L. Late holocene changes in the humic state of a boreal lake and their associations with organic matter transport and climate dynamics[J]. Biogeochemistry, 2015, 123(1/2): 63-82.

作者简介:钟江丽(1981-),女,浙江金华人,本科,高级工程师,主要从事城市水务设计、智慧水务等方面的工作。

E-mail:11712061@zju.edu.cn

收稿日期:2021-09-28

修回日期:2021-12-19

(编辑:刘贵春)