

于桥水库富营养化时间特征及污染源解析

谢汝芹, 徐媛, 王玉秋

(南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 基于2000–2010年水质数据和降水资料,应用层次聚类分析、后退式判别分析和正定矩阵因子分解模型,系统地分析了于桥水库富营养化的时间特征及其潜在污染源。结果表明:于桥水库富营养化主要表现为氮超标,磷为限制因子,时间上可划分为2个时段——时段Ⅰ(7–9月)和时段Ⅱ(4–6月、10–11月),对降水存在水质响应延迟现象。其中,时段Ⅰ水体中SS、COD_{Mn}、COD_{Cr}、BOD₅、TP明显高于时段Ⅱ,DO、TN、NO₃-N明显低于时段Ⅱ,NH₃-N在两个时段相差不大。揭示了时段Ⅰ水体富营养化比时段Ⅱ严重,流域内面源污染对富营养化的影响高于点源污染。正定矩阵因子分解模型解析得到影响于桥水库富营养化的污染源可能有6类,分别是农业面源磷排放、含氮工业废水、库底沉积物、农业面源氮排放、村落生活污水和有机工业废水。

关键词: 水质评价;富营养化;时间特征;源解析;于桥水库

中图分类号:X824

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2014)06-0132-05

Temporal characteristics of eutrophication and pollution source analysis in Yuqiao reservoir

XIE Ruqin, XU Yuan, WANG Yuqiu

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Based on the records of water quality and precipitation data from 2000 to 2010, the paper used hierarchical cluster analysis, backward discriminant analysis and positive matrix factorization model (PMF) to systematically assess the temporal characteristics of eutrophication and the potential pollution sources in Yuqiao Reservoir. The results indicated that the key exceeded standard factor of eutrophication is N, and the limit factor is P. At temporal scale, eutrophication of water bodies can be divided into period I (from July to September) and period II (from April to June, October to November), and there is a delay for the response of water quality to precipitation. Moreover, the concentrations of SS, COD_{Mn}, COD_{Cr}, BOD₅ and TP in period I are much higher than that in period II, and the concentrations of DO, TN and NO₃-N in period I are much lower than that in period II, while NH₃-N in both periods is similar. These findings revealed that eutrophication in period I is more serious than that in period II, and the influence of non-point source pollution on eutrophication is higher than that of point source pollution. The results of PMF identified six possible pollution sources of eutrophication in Yuqiao Reservoir such as agricultural non-point source phosphorus pollution, nitrogen industrial wastewater, reservoir sediment, agricultural non-point source nitrogen pollution, village sewage, and organic industrial wastewater.

Key words: water quality assessment; eutrophication; temporal characteristics; source analysis; Yuqiao Reservoir

随着社会的快速发展,大量营养盐通过各种途径输入到湖泊、水库等储蓄水体中,由此引发的水体富营养化现象已成为当今世界最重要的环境问题之一。联合国环境规划署调查表明,全球范围内有30%~

40%的湖库受到不同程度的富营养化影响^[1]。在中国,湖库受营养盐污染的形势严峻。2005–2007年对全国531个水库调查发现,营养状态为贫营养98个,中营养159个,轻度污染59个,中富营养54个,重富

收稿日期:2014-05-20; 修回日期:2014-06-16

基金项目:环保部环境规划院水污染综合防治项目(2013A009)

作者简介:谢汝芹(1990-),女,广东阳江人,硕士研究生,主要从事流域水环境管理研究。

通讯作者:王玉秋(1965-),男,黑龙江齐齐哈尔人,教授,博士生导师,主要从事水环境管理决策与技术支持、流域及水源地保护战略等研究。

营养44个,异常富营养90个,约95%的水库受到富营养化影响^[2]。过剩的营养盐不但直接影响水生态系统,而且严重危害水资源在饮用、工业、农业、娱乐及其他用途上的功能^[3]。因此,分析和掌握湖水水体富营养化状况,正确识别富营养化影响因子的时间特征及潜在污染源,有利于更好地保护水资源,开展科学、有效的水环境管理。

大量研究表明,HCA(层次聚类分析)结合DA(判别分析)能有效识别河流、地下水、水库等水体中水质因子的时空差异性^[4-5];比值法、化学质量平衡模型、因子分析/多元线性回归法、PMF(正定矩阵因子分解模型)等模型能对水体污染进行源解析^[6-9]。其中,PMF是Paatero等^[10]提出的一种新型因子分析方法,具有不需测量源成分谱、分解矩阵中元素非负、可利用数据标准偏差进行优化等特点,已成功应用于大气气溶胶、土壤和沉积物的污染源解析中,并于近年引入到水体污染物来源的定性分析研究中^[9,11-12]。YANG等^[9]将PMF应用于滇池流域水体的污染源解析中,成功识辨了不同监测断面的主要污染源,表明PMF应用于水体污染物的源解析是有效可行的。

本研究将HCA与DA相结合,在时间上识别2000-2010年于桥水库水体富营养化的年内差异性,并探讨降水与水质响应之间的关系;继而运用PMF对造成水体富营养化的潜在污染源进行定性分析,旨在为制定于桥水库富营养化控制措施提供理论依据。

1 研究区域

于桥水库是天津市最主要的集中式饮用水水源地,位于天津市北部蓟运河左支流河口处(40°02'N,117°25'E,见图1),控制流域面积约2 060 km²,正常蓄水面积86.8 km²,平均水深4.6 m,总库容15.59亿m³,属山谷盆地水库。贯穿于桥水库流域的三大主要河流(黎河、沙河、淋河)接纳了各自汇水区所有的生活污水和工业废水;同时,库区周边分布着129个与水库水环境密切相关的村庄,村民生产生活污水、地表径流直接汇入水库。这使库内水体N、P等营养盐含量不断增加,对天津市饮用水源地的安全构成了严重的威胁。

2 材料与方法

2.1 采样与分析

在资料分析和调研的基础上,该研究在于桥水

库库内设置了3个监测断面:三岔口、库中心和坝下。于2000-2010年(每年4-11月)对监测点进行水质监测,监测指标包括 T (水温)、pH、SS、DO、COD_{Mn}、COD_{Cr}、BOD₅、NH₃-N、NO₃-N、TN、TP等11项,监测频率为1次/月,各指标的检测方法参见GB 3838-2002《地表水环境质量标准》。同时,该研究收集了于桥水库相近站点(40°00'N,117°30'E)的2000-2010年地面降水月值数据,来源为国家气象局信息中心提供的《中国地面降水月值0.5°×0.5°格点数据集》。

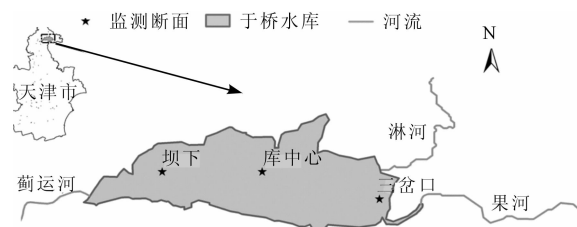


图1 研究区域及监测断面分布图

2.2 数据分析与处理

2.2.1 层次聚类分析 HCA是聚类分析中应用最为广泛的探索性的模式识别技术^[4,7],该方法根据研究对象之间的亲疏程度,以逐次聚合的方式将距离最相近的对象聚成一个类或簇^[13]。该研究采用欧氏距离平方计算样本间距离,运用Ward算法生成聚类树,聚类距离以 $(D_{link}/D_{max}) \times 100$ 表示,其中 D_{link}/D_{max} 为个案链锁与最大链锁距离之比^[13]。

2.2.2 判别分析 DA是一种进行统计判别和分组的技术手段,通过函数判别CA结果^[14],常用的法则包括最大似然法则、Bayes判别法则、Fisher判别法则、逐步判别法则和Logistic判别法则。其中,基于逐步判别法则的后退式DA方法具有很好的判别能力^[13-14]。因此,该研究采用后退式DA方法对CA结果进行验证判别。

2.2.3 正定矩阵因子分解法 PMF是一种有效挖掘数据包含信息的多元因子分析方法,其原理是将样本数据矩阵分解为因子贡献率矩阵和因子廓线矩阵2个矩阵,进而分析各因子所代表的污染源类型^[10,15]。PMF假设 X 为 n 个样品的 m 种污染物的质量浓度 $n \times m$ 矩阵,则

$$X = GF + E \quad (1)$$

式中: G 为源贡献率 $n \times p$ 矩阵; F 为源廓线 $p \times m$ 矩阵; E 为残数 $n \times m$ 矩阵; p 为源数目。PMF运行时,限定 G 和 F 中的元素非负,最终目标是使基于不确定性的加权参数 Q 趋于最小。 Q 定义为

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right]^2 \tag{2}$$

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \tag{3}$$

式中： x_{ij} 、 g_{ik} 、 f_{kj} 和 e_{ij} 分别为 X 、 G 、 F 和 E 的矩阵元素； u_{ij} 为 X 的测量不确定性，有

$$u_{ij} = \begin{cases} \frac{5}{6}MDL & x_{ij} \leq MDL \\ \sqrt{(P \times x_{ij})^2 + (MDL)^2} & x_{ij} > MDL \end{cases} \tag{4}$$

式中： P 为污染物质量浓度值的相对标准偏差，%； MDL 为污染物检测方法的检出限。

该研究首先应用 HCA 对于桥水库水质进行时间尺度聚类分析，采用后退式 DA 判别聚类结果，确定最优聚类组数。然后结合库区降水资料，识别水库富营养化的时间特征，初步判断各污染物的主要来源。继而开展 PMF 分析，获得污染源成分谱，进一步识别污染源特征，对水库富营养化潜在污染源进行定性分析。以上分析通过 Microsoft Excel 2010，Statistica 8.0 和 EPA PMF 3.0 软件实现。

3 结果与分析

3.1 水库富营养化状况

对水质数据进行统计分析，结果见表 1。根据 GB 3838-2002，研究期间于桥水库水质总体良好，除 TN 外，各水质指标均达Ⅲ类水质标准以上，但 pH、DO、COD_{Mn}、COD_{Cr}、BOD₅、TP 均出现极值超标情况。对比 TN、NO₃-N、NH₃-N 可发现，于桥水库中氮污染主要以 NO₃-N 形式存在。于桥水库水体 TN/TP 平均值为 86.1，表明于桥水库富营养化程度主要依赖于磷含量，属磷限制型水库^[16]。

表 1 水质指标的统计描述

水质 指标	全 库				国家水质Ⅲ 类标准限值
	最小值	最大值	平均值	标准偏差	
T	2.0	30.0	18.9	7.02	
pH	7.02	9.28	8.28	0.46	6~9
SS	1.0	24.0	4.1	3.12	
DO	3.08	13.53	8.09	1.99	≥5
COD _{Mn}	1.95	8.95	3.92	1.02	≤6
COD _{Cr}	6.0	29.6	16.2	4.05	≤20
BOD ₅	0.22	4.82	1.48	0.78	≤4
NH ₃ -N	0.013	0.335	0.108	0.06	≤1.0
NO ₃ -N	0.040	3.110	0.996	0.69	≤10
TN	0.219	3.525	1.535	0.79	≤1.0
TP	0.005	0.170	0.036	0.03	≤0.05

注： T 单位为℃，其他指标单位为 mg/L。

3.2 水库富营养化时间特征

时间尺度 HCA 分析结果（见图 2）表明，当 $(D_{\text{link}}/D_{\text{max}}) \times 100 < 80$ 时，监测时段可划分为 2 组；当 $(D_{\text{link}}/D_{\text{max}}) \times 100 < 25$ 时，监测时段可划分为 3 组。应用后退式 DA 对基于时间分组的原始数据进行判别，结果（见表 2）显示，2 组分类的判别正确率高达 92.8%，3 组分类的判别正确率仅为 80.7%。因此，监测时段应当划分为 2 组——时段Ⅰ（7-9 月）和时段Ⅱ（4-6 月，10-11 月）。

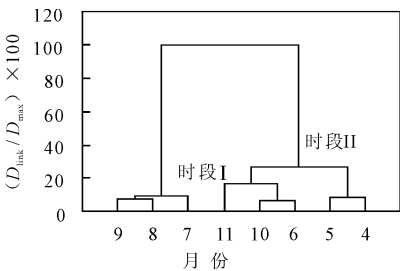


图 2 水体污染物的时间聚类分析

表 2 水体污染物的时间判别分析 %

分组方式	组别	正确率	判别结果		
			第 1 组	第 2 组	第 3 组
2 组	第 1 组	92.93	92	7	
	第 2 组	92.73	12	153	
	总计	92.80	104	160	
3 组	第 1 组	92.93	92	7	0
	第 2 组	66.67	18	66	15
	第 3 组	83.33	0	11	55
	总计	80.68	110	84	70

结合于桥水库库区降水量变化（见图 3）可发现，库区水质的时间特征（时段Ⅰ和时段Ⅱ）与降水的季节特征（雨季为 6-9 月，旱季为 1-5 月、10-12 月）不完全一致。雨季 6 月水质更倾向于时段Ⅱ，增加的降水没有发挥其对水质的影响作用，这揭示了存在水质响应延迟现象^[9]。雨季前期（6 月）的降水量虽然相比前两个月增大了 1~2 倍，但可能由于受流域地势、地表形状以及土地利用方式等的影响^[17]，水质呈现为与旱季相似的污染特征，即雨季前期水质响应滞后。

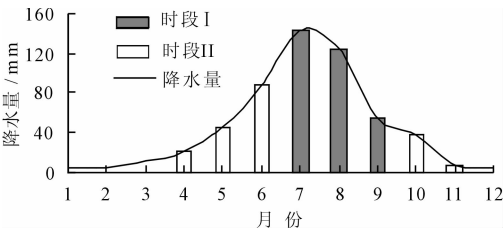


图 3 2000-2010 年月平均降水量

水质的时间变化是点源与面源污染共同影响的结果,旱季水质主要反映点源污染情况,雨季水质主要反映面源污染情况^[18]。对比不同时段的水质指标箱式图(见图 4)可发现,时段 I 水体中 SS、COD_{Mn}、COD_{Cr}、BOD₅、TP 明显高于时段 II,表明库内水体中悬浮物质主要来自流域水土流失;有机物、磷营养盐主要来自面源污染,如农田径流、农村生活污水、畜禽养殖废水以及工业废水流动污染源等。而时段 II 水体中 DO、TN、NO₃-N 明显高于时段 I,表明库区水体受引滦输水和工业生活排放含氮污水的影响显著;时段 I 水体氮营养盐浓度较低,表明雨季径流对点源氮营养盐具有一定稀释作用。另外,两个时段 NH₃-N 相差不大,表明在点源排入固定的情况下,面源对库内氮污染的影响不容忽视。由于于桥水库为磷限制型水库,而时段 I 水体中磷营养盐含量高于时段 II,表明时段 I 水体富营养化比时段 II 严重,总体上面源污染对富营养化的影响高于点源污染^[18]。

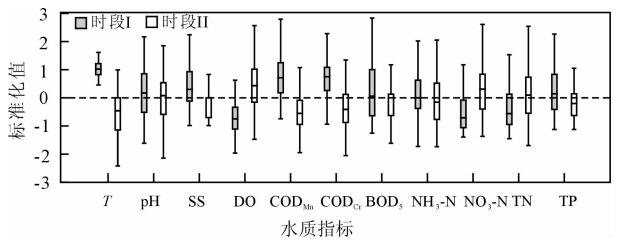


图 4 水体污染物的时间差异性

3.3 污染源解析

PMF 模型对水质原始数据依次赋予 3~8 个主因子进行运算,在满足模型拟合优度的前提下^[12,15],得到影响于桥水库富营养化的污染源可能有 6 类(S1~S6)。根据因子中显性污染物及其时间变化特征可确定因子对应的污染源类型^[11]。模型解析得到污染物对各因子的贡献和各因子的时间变化趋势分别见表 3 和图 5。

表 3 污染物对各污染源的相对贡献率							%
污染物	S1	S2	S3	S4	S5	S6	R ²
SS	38.21	0	2.49	32.35	15.39	11.56	0.49
DO	0	23.19	4.38	3.37	0	69.06	1.00
COD _{Mn}	20.02	5.20	1.17	34.08	12.68	26.84	0.71
COD _{Cr}	17.48	7.93	0	29.98	13.80	30.81	0.47
BOD ₅	11.17	0	0.27	2.31	56.31	29.94	0.96
NH ₃ -N	0	0.06	64.76	24.27	10.90	0	0.97
NO ₃ -N	2.11	81.97	14.92	0	1.00	0	0.99
TN	6.95	63.86	0.84	27.91	0	0.45	0.96
TP	78.28	0	21.72	0	0	0	0.99

由表 3 可知,TP 对 S1 负载贡献最大,其次是 SS 和 COD_{Mn},而 BOD₅ 较小,表明该源为携带悬浮物和有机物的含磷污染源,且可生物降解性较差。该源在时段 I 污染高于时段 II,与 TP、SS 时间特征一致(见图 4),故 S1 可能为流域内和库周村落的农业面源磷污染,如农田径流、畜禽养殖污水等。

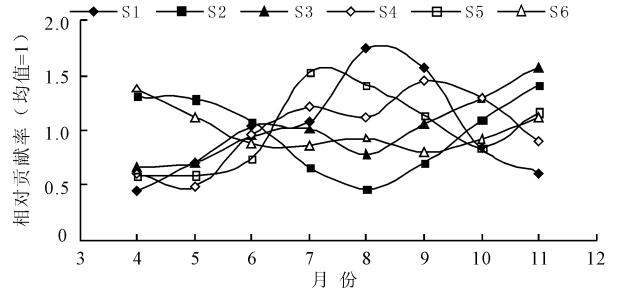


图 5 各污染源的时间变化趋势

对 S2 而言,NO₃-N、TN 有较大的负载贡献,COD_{Mn}、COD_{Cr}和 BOD₅ 都很小,表明该源为可生物降解性很差的含氮污染源。而于桥水库流域内氮营养盐主要通过库周农业面源排放和上游地区生活污水及工业废水等途径输入库内^[19]。通常,农业面源排放和生活污水不仅含氮污染物,也含大量有机物,与该源轮廓特征不符。

对 S3 而言,NH₃-N 有较大的负载贡献,其次是 TP,而 COD_{Mn}、COD_{Cr}和 BOD₅ 都很小,表明该源为可生物降解性很差的含氮、磷污染源。该源在时间上随季节波动上升,可能与水库底泥释放营养盐有关。相关文献^[19-20]指出,于桥水库沉积物中富含营养盐,在碱性条件下能释放出大量 N、P,使水体中营养盐浓度增大。于桥水库水体 pH 值介于 7.02~9.28 之间,平均为 8.28,呈春季<夏季<秋季,与该源的时间特征一致,故 S3 可能为库底沉积物。

对 S4 而言,TN、NH₃-N、SS、COD_{Mn}和 COD_{Cr}均有一定的负载贡献,BOD₅ 很小,表明该源为携带悬浮物和有机物的含氮污染源,且可生物降解性很差。该源轮廓特征与 S1 相似,也呈时段 I 污染高于时段 II 的特征,故 S4 可能为流域内和库周村落的农业面源氮污染,如农田径流、鱼池污水、畜禽养殖污水等。

对 S5 而言,NH₃-N、COD_{Mn}和 COD_{Cr}均有一定的负载贡献,BOD₅ 较大,表明该源为可生物降解性较好的含氮有机污染源。该源在时段 I 污染高于时段 II,污染物随雨季径流汇入水库,使水库中污染物浓度增加,故 S5 可能为库周村落生活污水。

对 S6 而言,NH₃-N、NO₃-N、TN 和 TP 的负载贡献均很小,COD_{Mn}、COD_{Cr}和 BOD₅ 有一定负载贡献,

表明该源为可生物降解性一般的有机污染源。该源在时段 I 污染低于时段 II, 雨季径流发挥了一定的稀释作用。故该源可能与于桥水库上游两岸的造纸厂、啤酒厂、选矿厂等工业企业排放的有机废水有关, 即 S6 可能为流域内有机工业废水。

4 结 语

(1) 于桥水库水体富营养化主要表现为氮超标, 以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为主, 磷为限制因子。

(2) 于桥水库水体富营养化在时间上可划分为 2 个时段: 时段 I (7-9 月) 和时段 II (4-6, 10-11 月), 对降水存在水质响应延迟现象。其中, 时段 I 水体中 SS 、 COD_{Mn} 、 COD_{Cr} 、 BOD_5 、 TP 明显高于时段 II, DO 、 TN 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 明显低于时段 II, $\text{NH}_3\text{-N}$ 在两个时段相差不大, 表明水体中悬浮物、有机物和磷营养盐主要受面源污染影响, 氮营养盐主要受点源污染影响, 同时面源污染对氮营养盐的影响也不容忽视。由于于桥水库为磷限制型水库, 故时段 I 水体富营养化比时段 II 严重, 流域内面源污染对富营养化的影响高于点源污染。

(3) PMF 模型解析得到影响于桥水库富营养化的污染源可能有 6 类, 分别是农业面源磷污染、含氮工业废水、库底沉积物、农业面源氮污染、村落生活污水及有机工业废水。其中, 磷营养盐主要来源于农业面源污染和库底沉积物; 氮营养盐主要来源于含氮工业废水、农业面源污染和库底沉积物。由于库内水质对降水的响应延迟效应, 在雨季前期应采取农业面源污染控制措施, 以减轻降水高峰期的磷污染控制压力; 雨季过后应将防治重点转移到含氮工业废水等点源污染控制, 以减轻旱季氮污染控制压力; 还应注意疏浚底泥, 以消除底泥营养盐污染风险, 达到控制水体富营养化目的。

参考文献:

- [1] 马经安, 李红清. 浅谈国内外江河湖库水体富营养化状况[J]. 长江流域资源与环境, 2002, 11(6): 575-578.
- [2] 李子成, 邓义祥, 郑丙辉. 中国湖库营养状态现状调查分析[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(61): 209-213.
- [3] 范荣桂, 朱东南, 邓 岚. 湖泊富营养化成因及其综合治理技术进展[J]. 水资源与水工程学报, 2010, 21(6): 48-52.
- [4] Simeonov V, Stratis J A, Samara C, et al. Assessment of the surface water quality in Northern Greece[J]. Water Research, 2003, 37(17): 4119-4124.
- [5] 李传哲, 于福亮, 刘 佳, 等. 基于多元统计分析的水质综合评价[J]. 水资源与水工程学报, 2006, 17(4): 36-40.
- [6] 苏丹, 唐大元, 刘兰岚, 等. 水环境污染源解析研究进展[J]. 生态环境学报, 2009, 18(2): 749-755.
- [7] Singh K P, Malik A, Sinha S. Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river(India) using multivariate statistical techniques; a case study[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 538(1): 355-374.
- [8] Zhang Yuan, Guo Changsheng, Xu Jian, et al. Potential source contributions and risk assessment of PAHs in sediments from Taihu Lake, China: comparison of three receptor models[J]. Water Research, 2012, 46(9): 3065-3073.
- [9] Yang Yonghui, Wang Cuiyu, Guo Huaicheng, et al. An integrated SOM-based multivariate approach for spatio-temporal patterns identification and source apportionment of pollution in complex river network[J]. Environmental Pollution, 2012, 168: 71-79.
- [10] Pattero P, Tapper U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics, 1994, 5(2): 111-126.
- [11] Soonthornnonda P, Christensen E R. Source apportionment of pollutants and flows of combined sewer wastewater[J]. Water Research, 2008, 42(8): 1989-1998.
- [12] 徐 敬, 张小玲, 徐晓斌, 等. 上甸子本底站湿沉降化学成分变化与来源解析[J]. 环境科学学报, 2008, 28(5): 1001-1006.
- [13] Singh K P, Malik A, Mohan D, et al. Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River(India) - a case study[J]. Water Research, 2004, 38(18): 3980-3992.
- [14] Yang Yonghui, Zhou Feng, Guo Huaicheng, et al. Analysis of spatial and temporal water pollution patterns in Lake Dianchi using multivariate statistical methods[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 170(1-4): 407-416.
- [15] Norris G, Vedanthamm R, Wade K, et al. EPA positive matrix factorization(PMF) 3.0 fundamentals & user guide[M]. U. S. Environmental Protection Agency, 2008, 1-32.
- [16] Guildford S J, Hecky R E. Total nitrogen, total phosphorus, and nutrient limitation in lakes and oceans: Is there a common relationship? [J]. American Society of Limnology and Oceanography, 2000, 45(6): 1213-1223.
- [17] 王翠榆, 杨永辉, 周 丰, 等. 沁河流域水体污染物时空分异特征及潜在污染源识别[J]. 环境科学学报, 2012, 32(9): 2267-2278.
- [18] 蔡 明, 牛卫华, 李文英. 流域污染负荷分割研究[J]. 人民黄河, 2006, 28(7): 24-26.
- [19] 吴光红, 曹珊珊, 于雅琴, 等. 天津典型水环境表层沉积物中营养盐含量及动态特征[J]. 环境科学, 2009, 30(3): 726-732.
- [20] 丛海兵, 黄廷林, 李创宇, 等. 于桥水库底泥磷分级及其释放能力[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(3): 8-12.