

不同水期秦淮河流域水污染的 分布特征及来源解析

马小雪^{1, 2} 龚畅³ 王丽¹ 李娜⁴ 曾春芬⁵¹

(1. 江苏第二师范学院城市与资源环境学院, 江苏 南京 211200;

2. Signal Processing in Earth Observation (SiPEO), Technical

University of Munich (TUM), 80333 Munich, Germany;

3. 江苏省水文水资源勘测局宿迁分局, 江苏 宿迁 223800;

4. 盐城工学院环境科学与工程学院, 江苏 盐城 224051; 5. 重庆师范大学

三峡库区地表过程与环境遥感重庆市重点实验室, 重庆 401331)

【摘要】: 探索流域水环境现状、问题与污染来源是水环境质量改善和保护的前提, 对生态文明建设具有重要意义。基于 2015~2019 年秦淮河流域 29 个监测站点的 11 个水质指标的实测数据, 使用内梅罗污染指数法和正定矩阵因子分析模型对不同水期的流域水体进行水质等级、污染来源及其贡献率的解析。结果表明: 氮素污染和有机污染是秦淮河流域最主要的污染类型, 其中 TN 污染特别严重; 年际变化上, 2015~2019 年水质呈现转好趋势, 年内非汛期的水质要劣于汛期水质; 汛期与非汛期的污染分布存在空间差异性, 但高污染区主要集中在秦淮河下游、江宁大学城内; PMF 模型结果显示汛期与非汛期的污染物来源与贡献率是存在差异的, 城乡生活污水和市政废水、非点源污染、工业废水等人为源是造成秦淮河流域水体污染的主要原因, 且汛期的非点源污染比非汛期贡献较多的氮磷污染物, 而非汛期的工业废水比汛期贡献较多的营养盐污染。因此, 在制订流域水环境保护和治理对策时应考虑区域污染的季节差异性和特征, 研究结果可为秦淮河流域水环境管理和控制提供科学依据和基础。

【关键词】: 水污染 PMF 模型 源解析 秦淮河流域

作者简介: 马小雪(1986~), 女, 讲师, 主要研究方向为生态水文学、城市水环境. E-mail: maxiaoxue029@126.com; 曾春芬 E-mail: cfzeng18@163.com

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(19KJB170002); 江苏第二师范学院引进高层次人才科研启动经费项目(921001); 中国国家留学基金委项目(201908320004); 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2019jcyj-msxmX0227); 国家自然科学基金项目(41701030)

在人类活动影响下,水资源短缺和水环境恶化日益成为世界性的问题。自 1980s 以来,在人类活动驱动下大多数中国河流的实测径流呈现减少趋势、水环境质量呈现恶化趋势,这加剧了水资源的供需矛盾,影响到社会经济的可持续发展^[1]。工业废水、生活污水、餐饮服务业废水、生活垃圾、农业面源、雨污管网排污等排放的污染负荷升高是我国河流、湖泊、水库等水质退化的重要原因^[2]。且不同区域主流排放源的差异性导致水污染问题存在空间差异性。而及时明确区域水污染现状、污染物来源、污染物与源之间的关系是实施水环境精细化管理和区域水污染治理对策的前提,识别污染来源并定量估算其相对贡献成为近十年水污染研究的重点和难点。

目前,受体模型因不依赖于排放源清单和气象条件等环境因素,无需注重污染物的迁移过程,分析程序相对简化等原因在水、土、气污染来源解析的研究中被普遍使用,是中国环境保护部发布的《大气颗粒物来源解析技术指南》中认可的三种方法之一^[3,4]。近十几年,主成分分析/多元线性回归(Principal Component Analysis/Multivariate Linear Regression-PCA-MLR)、正定矩阵因子分解模型(Positive Matrix Factorization-PMF)等受体模型被广泛应用于国内外河流污染的时空分异特征和污染溯源研究^[5]。其中 PCA-MLR 方法需先利用 PCA/FA 确定污染来源,再利用 PCA/FA-MLR 确定各污染来源的贡献率,此方法未考虑水质参数的不确定性,对低于检测限的数据亦不能分析,通常无法解析出 4 个及以上的污染源类别^[6,7]。与 PCA 法相比,PMF 模型因对源谱信息的依赖性低、分担率非负、可处理不确定的数据等优点^[8],在水^[9]、土^[10]和气^[11]污染来源解析研究中的运用越来越广泛。PMF 模型是 Paatero 和 Tapper 在 1990s 建立的受体模型,模型基于受体点的实测数据来估算污染源的组成和对环境浓度的贡献,适用于来源复杂且源谱数据库未构建完成的地区^[12,13]。Yang 等^[14]的研究从原理出发,分析比较了 PCA/MLR、UNMIX 和 PMF 这 3 种方法的源解析结果,认为 PMF 较其他两种方法更可信。Imran 等^[15]也发现 PMF 模型比 PCA-MLR 模型的应用更好、性能更佳。因而,本研究选择 PMF 模型研究秦淮河流域的污染物来源。

在沿江轴线开发和长三角发展政策的推动下,长江下游平原水网区在经济发展的同时对沿江生态环境保护带来一定压力。随着沿江城市群建设和发展,长江下游南岸的支流秦淮河流域的城市水环境保护压力越来越大。目前秦淮流域的水环境问题研究主要关注流域内的局部河段,集中于秦淮河下游城市段尤其是内外秦淮河的污染和治理,以及秦淮河上游句容河段的污染调查和研究。例如,毛晓文等^[16]研究发现 2001~2010 年秦淮河南京段主要污染物为氨氮、BOD、COD、高锰酸盐指数;赵振华等^[17]发现秦淮河主城区段属于低碳高氮污染水体,污染主要来自主城区的生活及面源污染;邱雨^[18]发现句容河小流域的首要污染因子为 TN,且主要来源于农业氮肥,并受养殖及生活污水和气温的影响。其次,秦淮河流域的研究主题以流域内河流沉积物和土壤重金属污染研究为主。例如,付传城等^[19]调查研究发现秦淮河流域城乡结合带附近土壤重金属污染严重,其中 Zn 主要来源于工业生产,还有部分来自于秦淮河渔业发展。吴鹏豹等^[20]、尹爱经等^[21]研究秦淮河流域河流沉积物中总磷含量,也发现总磷含量随着城市化程度增加而增加,且主要来源为人口密集区的生活污水。刘勇华等^[22]研究表明秦淮河流域河流沉积物中存在重金属污染。虽然李跃飞等^[23]意识到了流域研究的局部偏向性问题,但是 2010 年 6 月至 2012 年 12 月的调查布点仍集中于秦淮河下游和句容河,虽发现汛期与非汛期的水体氮浓度存在差异,但并未进一步分析污染来源差异。综上所述,目前研究着力于秦淮河流域局部不同空间范围河流中的污染物及其来源分析,并发现流域内污染物的季节性差异,但少有从全流域不同水期角度分析污染物来源。

为此,本文以秦淮河流域 2015~2019 年 29 个监测站点的 11 个水质监测指标为研究对象,利用内梅罗指数分析流域水环境质量在汛期与非汛期的污染特征,利用 PMF 模型对汛期与非汛期的主要污染物来源及其贡献进行解析,以期对秦淮河流域不同时间段内的水质改善策略提供指导,也为长江下游类似区域的水环境保护决策提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

秦淮河流域在江苏省西南部，是长江下游南岸的一条重要支流，流域总面积 2635km²，干流长 36.61km，全长 110km(图 1)。流域是完整的盆地构造，四面环山，地势特征为东南高、西北低。流域地处北亚热带向暖温带过渡的季风区，雨水丰富，多年平均年降雨量 1034~1276mm，其中 4~9 月(汛期)降雨量占全年雨量的 70.6%^[25]。流域上游有南北两源，北源的句容河源自句容市的茅山和宝华山，长约 41km，集水面积 1260km²；南源的漂水河发源于溧水县的东庐山，集水面积 681km²，河长约 35km，两源在江宁区西北村附近汇合后逶迤北流。后在河定桥附近分为两支，一支沿河定桥向西，至双闸金胜村入江，命名为秦淮新河；另外一支在下关的三汊河口闸处汇入长江。秦淮河流域包含南京市江宁区、溧水县和镇江句容市的全部，分别占流域总面积的 40.1%、33.4%、17.7%，另外还包含南京市区的一部分，占比 8.8%。

1.2 数据来源及处理

2015~2019 年秦淮河流域的水质监测数据来源于江苏省水文水资源勘测局南京分局，共有 29 个水质监测站点。监测站点主要分布在秦淮河下游干流与支流(QHX1~QHX8)、秦淮河上游句容河干流与支流(QSJ1~QSJ8)、秦淮河上游漂水河干流与支流(QSL1~QSL13)(图 1)。其中句容河段干流为 QSJ1、QSJ3、QSJ6 和 QSJ8，漂水河段干流为 QSL9，秦淮河下游段干流为 QHX2、QHX3、QHX4、QHX5 和 QHX6 等，其余河段为支流。河流水系原始图来源于江苏省水利厅，并对照 2019 年 5、9 和 12 月哨兵数据中的水体分布

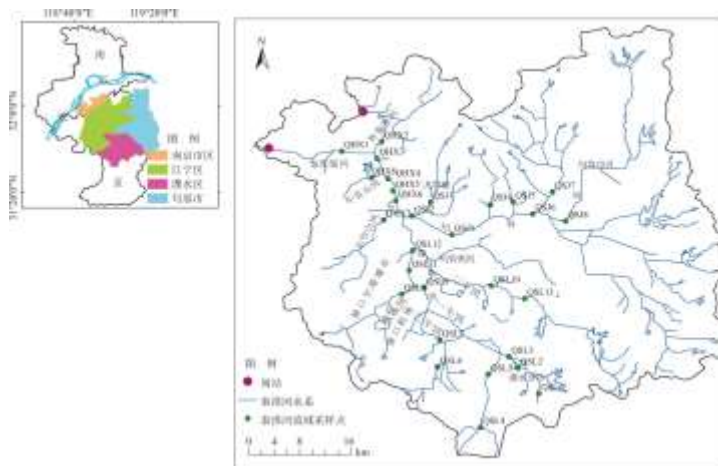


图 1 秦淮河流域采样点位置分布示意图

对河流水系数据做了修正，删除或添加发生用地性质转化的河流，并将水系修正到河流中心线位置。随着监测手段和监测站点的不断完善，监测频次逐渐过渡为一月一次，其中 QSJ1、QSJ2、QSJ3、QSJ4、QSJ6、QHX8、QSL6 和 QSL8 在 2015 和 2016 年监测频次为两月一次，2017 年及其后年份监测频次为一月一次；QSL2 和 QSL1 在 2015 年只监测了 1、2 和 12 月，2016 年及其后年份为一月一次；剩余站点的监测频率为一月一次。在已有的水质监测数据中挑选尽可能每个站点都有值的监测指标，最终确定了水温(℃)、DO(mg·L⁻¹)、高锰酸盐指数(mg·L⁻¹)、pH、COD_{Cr}(mg·L⁻¹)、BOD₅(mg·L⁻¹)、NH₄⁺-N(mg·L⁻¹)、Zn(mg·L⁻¹)、氟化物(mg·L⁻¹)、TN(mg·L⁻¹)和 TP(mg·L⁻¹)等 11 项水质监测指标。

汛期与非汛期的划分是依据 1951~2014 年秦淮流域的 9 个雨量站的降水数据得来，数据来源于江苏省水文水资源勘测局南京分局。秦淮河流域每年有 3 个不同的雨季，占全年总降水量的 70.6%。首先是春雨季发生在 4 和 5 月，其次是东亚季风雨季(通常称为梅雨)发生在 6 和 7 月，最后是台风季节发生在 8 和 9 月^[24]。这 3 个时期的多年平均降水量分别为 189.7、347.7 和 205.4mm。12 和 1 月的降雨量最低，仅占全年降雨量的 6.3%。据此，将研究期分为汛期(4~9 月)和非汛期(10 月至次年 3 月)。

1.3 正矩阵因子分解模型

正矩阵因子分解模型 (Positive matrix factorization, PMF) 是一种多元因子分析方法, 是被美国环保署 (EPA) 认可且改进的多变量因子源解析模型^[12], 运算原理是基于最小二乘法进行迭代运算以求解组分浓度和污染源之间的化学质量平衡^[26]。

该方法将原始实测数据看作一个数据矩阵 X_{ij} :

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^P G_{ik} \times F_{jk} + E_{ij} \quad (1)$$

式中: i 为样品数; j 为污染物种类; G_{ik} 源贡献矩阵; F_{jk} 污染源成分谱矩阵; P 为污染源数量; E_{ij} 为残差。

PMF 模型依据 Vecchi 等^[26]的算法计算基于不确定度 U_{ij} 的目标函数 Q 的最小化得出全部运算的最优解, 求得污染源分布矩阵和污染源贡献矩阵, 分析水污染中的主要来源。

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{E_{ij}}{U_{ij}} \right) \quad (2)$$

式中: U_{ij} 为不确定浓度; m 和 n 分别是样品量和物种量。

本研究采用 EPAPMF5.0 软件解析各污染源的贡献率, 软件主要输入水质实测浓度和不确定度两个文件。其中水质实测浓度取 2015~2019 年 29 个监测站点的 TN、TP、DO 等水质监测指标的每年的汛期/非汛期浓度值作为输入参数。不确定度是依据每个水质指标的监测方法的检出限得出。PMF 具体原理和操作步骤可参阅 Paatero 等^[12], Taghvaei 等^[26], 李振等^[11]相关的文献。由于因子数目的选取会影响模拟的结果, 故本研究在模型运行时, 选择 3~6 个因子分别进行 20 次迭代模拟计算, 通过综合评判 Q 值最小、残差计算结果尽可能的接近-3~3 之间等信息, 最终确定非汛期和汛期的因子数为 4 和 5 时模型拟合条件最优。

1.4 内梅罗污染指数法

内梅罗污染指数法能定性和定量的综合反映水体中、土壤中不同污染物的污染程度, 兼顾污染物的平均值和最大值, 尤其强调高污染因子对环境的危害作用, 而被广泛应用^[27, 28, 29]。内梅罗指数的计算公式为^[30]:

$$I = \sqrt{\frac{P_{\max}^2 + P_{\text{mean}}^2}{2}} \quad (3)$$

$$\text{其中 } P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (4)$$

式中: I 为内梅罗污染指数; P_i 为单因子指数; $P_{\max}$ 为水质指标单因子指数 P_i 的最大值; P_{mean} 为所有水质指标单因子指数 P_i 的平均值; C_i 为实测浓度; S_i 为各水质因子在地表水环境质量标准中 III 类水规定的标准值。内梅罗污染指数评价标准分级源于文献[30]。由于溶解氧质量浓度随水质类别数的增加而减少, 由于研究区水温的平均值为 18.88, 查阅张朝能^[31]计算的不同水温

下的水体饱和溶解氧值，在通过取整等将研究区饱和溶解氧的数值设为 10。将溶解氧的 P_i 计算公式设为：

$$P_i = \frac{10 - C_i}{S_i} \tag{5}$$

表 1 内梅罗污染指数评价标准分级^{[30][30]}

判断标准	划分等级	污染等级
$I \leq 0.7$	I	安全
$0.7 < I \leq 1$	II	警戒线
$1 < I \leq 2$	III	轻度污染
$2 < I \leq 3$	IV	中度污染
$3 < I$	V	重度污染

2 研究结果与分析

2.1 汛期与非汛期秦淮河流域水环境质量变化特征

秦淮河流域高锰酸盐指数、 COD_{Cr} 、 BOD_5 和 TP 浓度均值为 5.54、20.66、3.37 和 $0.18\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，为地表水水环境质量标准 (GB3838-2002) 中的 III~IV 类水，而 TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度均值为 3.35 和 $1.59\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，为劣 V 类和 V 类 (表 2)。研究期内所有监测值中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 和 TP 浓度在 IV 类及其以上的占比分别为 42%、90% 和 23.3%，且处于劣 V 类水的占比分别为 22.3%、63.4% 和 4.5%。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 在非汛期和汛期的最高监测值是 III 类水的 18 和 23 倍， COD_{Cr} 在非汛期和汛期的最高监测值是 III 类水的 2.4 和 1.9 倍。富营养化对河流水体的生态环境影响较大，从营养盐因子考虑，国际上一般认为当水体中总氮和总磷的浓度分别达到 0.2 和 $0.02\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，就有可能发生藻类疯长的“水华”现象^[23]。本次调查中非汛期和汛期的总氮和总磷平均浓度都超过 0.2 和 $0.02\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，且非汛期和汛期所有监测点的 TN/TP 平均比值分别为 31.27 和 21.23，按照湖泊富营养化标准，当水体 TN 和 TP 浓度比在 10:1~25:1 时是浮游植物的最佳生长范围^[32,33]，由此可推测秦淮河流域汛期更易达到富营养化标准。秦淮河流域曾在 2010 年夏季爆发大面积“蓝藻水华”，严重威胁人们的生产生活^[34]。可见，流域内 TN 污染严重，其次为 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 COD_{Cr} 、高锰酸盐指数污染，汛期更易发生“水华”现象。

为探索秦淮河流域水质的年际和年内变化趋势，计算了除水温、pH 外的 9 项水质指标的内梅罗指数并分析其年际变化趋势 (图 2)。2015~2019 年汛期、非汛期的内梅罗指数呈现不同程度的下降趋势，这说明秦淮河流域内水质在研究期内不断改善，其中非汛期的水质从重度污染逐渐改善为中度污染，汛期的水质类别分别从中度污染逐渐改善为轻度污染。水质改善的主要原因在于近 5 年南京市实施的“省控入江支流水质提升领导挂钩负责制”、“断面长”制，以及全面推进的涵盖工业、生活、农业、船舶水污染治理及水环境综合整治、水生态保护和水环境安全防范等政策措施^[35]以及流域内的调水改善措施^[36]。2017~2018 年非汛期的内梅罗指数有轻微增加的原因是各监测点的总氮浓度最大值多出现在 2018 年 11 月。图 2 可发现非汛期的内梅罗污染指数要高于汛期的内梅罗污染指数，其中秦淮河流域汛期的内梅罗指数在 1.3~2.5 之间，非汛期的内梅罗指数在 2.0~3.2 之间。这是因为非汛期降水稀少，加之下游的秦淮新河闸和三岔河口闸在非汛期长期处于关闸状态，水体流动性差等原因造成的。而汛期降雨较多，河道内水体增多，加之下游的秦淮新河闸和武定门闸开闸放水，水体流动性增加，使得汛期水体污染有所缓

解。李跃飞等^[23]也得出相似的结论，对秦淮河流域的研究调查表明在降雨量多、气温高的季节，河水氮浓度低，在降雨量少、气温低低的季节，河水氮浓度高。

表 2 秦淮河流域主要水质指标

	非汛期			汛期			国家水质 III 类标准
	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	
水温(℃)	3.00	25.20	12.42	0.50	36.00	25.27	
pH	6.57	8.79	7.89	7.02	8.88	7.99	
DO(mg·L ⁻¹)	1.30	14.10	8.23	0.76	15.26	6.39	≥5
高锰酸盐指数(mg·L ⁻¹)	2.10	11.50	5.22	2.60	14.80	5.76	≤6
CODcr(mg·L ⁻¹)	15.00	48.30	20.06	15.00	38.90	20.82	≤20
BOD ₅ (mg·L ⁻¹)	0.30	7.30	3.21	0.20	9.10	3.51	≤4
NH ₄ ⁺ -N(mg·L ⁻¹)	0.03	18.34	1.64	0.03	23.07	1.19	≤1
Zn(mg·L ⁻¹)	0.00	0.56	0.039	0.00	0.34	0.02	≤1
氟化物(mg·L ⁻¹)	0.10	0.67	0.28	0.11	0.90	0.28	≤1
TN(mg·L ⁻¹)	0.06	18.84	3.58	0.11	23.48	2.68	≤1
TP(mg·L ⁻¹)	0.01	3.82	0.19	0.01	1.82	0.16	≤0.2

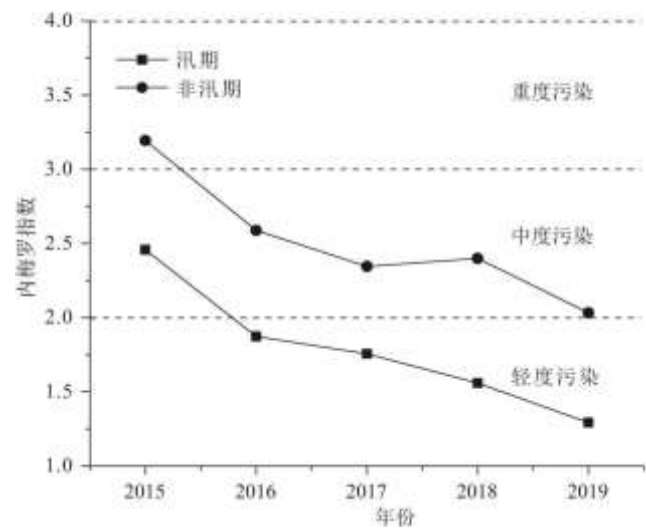


图 2 秦淮河流域水环境质量的年际变化

2.2 汛期与非汛期秦淮河流域水环境质量的时空分布特征

秦淮河流域的水污染特征存在空间差异性(图3和图4)。汛期,秦淮河流域下游的水污染程度要高于上游溧水区段的水污染程度,重度污染区主要集中在秦淮河流域下游的城市化程度较高的南京城区和江宁开发区内,以及句容河下游的江宁区大学城(图3)。句容河上游的重度污染区主要来源于上游句容城区的污染排放和周边的农业面源污染,而秦淮河下游和大学城的高污染区多由于城市化发展和人口聚集所引起(图3左)。非汛期,大部分河段为重度污染区和中度污染区,除秦淮河下游和句容河江宁段外,秦淮河上游一干河及其次级支流的各监测点也为重度污染区,禄口街道内横溪河段和下游的河段为中度污染区(图3右)。非汛期降水少,下游的秦淮新河闸和三岔河口闸在非汛期会长期处于关闸状态,不利的水动力条件会加剧水质污染。再加之一干河及其次级支流流经溧水主城以及人口分散的农村集聚地导致一干河监测站点为重度污染,而禄口街道内受禄口航空港的建设和发展的影响使其区域内监测站点为中度污染(图3右)。

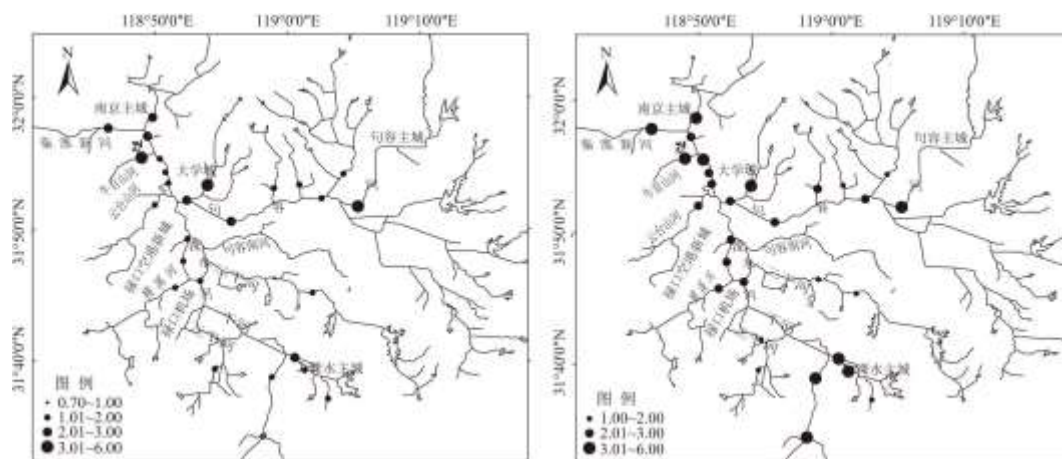


图3 基于内梅罗污染指数的秦淮河流域空间分布特征

注:左:汛期,右:非汛期。

2.3 汛期与非汛期秦淮河流域水污染源解析

2.3.1 汛期 PMF 模型的源解析结果分析

基于 PMF 模型解析出汛期各污染因子成分谱及贡献率(图4)。因子1(W1)对 DO、氟化物、高锰酸盐指数、COD_{Cr}和 BOD₅的相对贡献较高,贡献率分别为 73.9%、62.6%、56.2%、58.2%和 49.7%。DO、BOD 和 COD 是有机污染因子的重要指标,有机污染主要源于人类活动导致的生活污水和工业废水排放^[8]。毛晓文等^[16]调查发现秦淮河南京段受商业旅游业和生活污水的集中接管率不足的影响,水质主要超标参数为 NH₄⁺-N、BOD、COD、高锰酸盐指数。由于农村居民点分散和基础建设薄弱,大量厨房用水、淋浴和洗涤用水、冲厕用水等农村生活污水携带大量未经处理的 COD 等污染物直排入句容河和溧水支流^[37]。句容河和溧水支流沿线零星分布有垃圾站(点),垃圾渗滤液或雨水淋溶直排入河^[38],句容市城北垃圾填埋场封场后渗滤液处理设施长期停用,约 4 万方渗滤液积存,外溢渗滤液 COD 浓度高达 2060mg·L⁻¹^[39]。因此,因子1可解释为城乡生活污水和市政废水排放的有机污染,其对汛期的源贡献率为 40.30%。

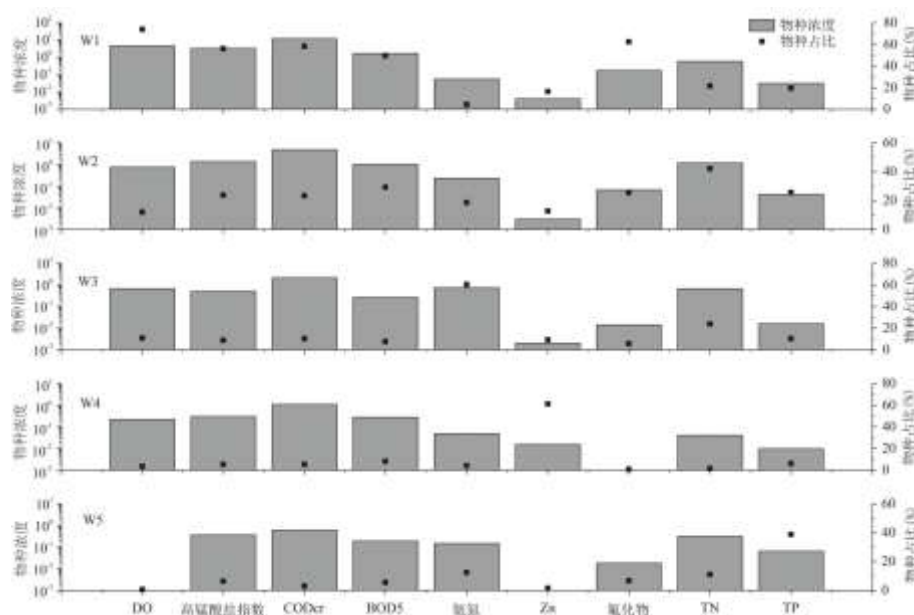


图 4 汛期 PMF 源解析贡献图

TN、TP、BOD₅ 和 F 在因子 2(W2)的贡献率均高于其他参数，分别为 42.1%、29.3%、25.6%和 25.4%。秦淮河流域中氮的一个重要来源是农业污染源排放。农业化肥和粪肥的使用会提高土壤氮磷的含量，暴风雨期间农业地区和城市区域的住宅草坪的肥料径流污染会导致水体氨磷浓度偏高^[40,41]。邱雨等^[18]实地调查发现流域内句容河子流域氮磷主要来自农业化肥、粪肥等农业非点源污染。李跃飞^[23]实地调研发现流域氮磷主要源于集约农业区和城市区域，TN 季节浓度与降雨量呈现一定的相关性。赵振华等^[17]调查研究表明秦淮河主城区段的内秦淮河污染来源为城区生活污水和面源污染。另外，氟化物也有可能随径流或风等进入河流^[42]。因此，因子 2 可解释为降雨径流引起的城乡非点源污染，其对汛期的源贡献率为 23.66%。

NH₄⁺-N 和 TN 在因子 3(W3)的贡献率均高于其他参数，分别为 60.5%和 23.9%，该源以 NH₄⁺-N 污染为主。秦淮河流域内氨氮污染主要来自于化工、石油和化学纤维制造业(化纤企业)等工业废水、城镇居民生活污水排放以及农业污染源排放^[24]。Hülya 等^[43]、马小雪等^[5]和 Mir 等^[44]认为氨氮代表来自城市废水和工业废水的营养盐污染。又由于氨氮的贡献明显大于磷，且 BOD 和 COD 的贡献率较小，该源降低了非点源污染和生活污水污染的可能性。因而，因子 3 可解释为工业废水排放的营养盐污染，其对汛期的源贡献率为 16.21%。

因子 4(W4)对 Zn 的贡献率最大 61.3%，对其他元素的贡献率基本没有影响。付传城等^[19]、刘月利等^[45]、尹爱经等^[21]和吴晓霞等^[46]等的研究都发现秦淮河流域河流沉积物或土壤中含有不同程度的 Zn 污染。研究区中 Zn 的浓度超过 0.2mg·L⁻¹的监测点主要集中在溧水区的一、二和三干河段，付传城等^[19]研究表明流域内城乡过渡区的 Zn、Cu、Cr 和 Ni 主要集中在人类活动密集的城镇和工厂驻地，且二干河附近的化工、建材、机械等企业生产过程中会产生大量含 Cr、Cu、Ni 和 Zn 的“三废”污染物。因子 4，可解释为化工、建材和机械等工业“三废”排放引起的重金属污染，其对汛期的源贡献率为 10.51%。

TP 在因子 5(W5)的贡献率为 38.8%，高于其他元素。《2019-2020 年镇江市突出环境问题清单》《句容市 2019-2020 年突出环境问题清单》中指出句容河流域内畜禽养殖点普遍存在粪便露天堆放、养殖废水直接排放等问题^[47,48]。邱雨等^[18]调查研究发现畜禽粪便是造成秦淮河流域上源句容河水体磷含量偏高的主要原因。QSL4 和 QSL5 监测点附近存在水产养殖区。因此，因子 5 可解释为畜禽粪便和养殖废水污染，对汛期的源贡献率为 9.31%。

2.3.2 非汛期 PMF 模型的源解析结果分析

基于 PMF 模型解析出非汛期各污染因子成分谱及贡献率, 如图 5 所示。因子 1 (D1) 对 DO 的贡献高达 78.8%, 其余因子的贡献率从大到小依次为 COD_{cr}、高锰酸盐指数和 BOD₅, 且贡献率均超过 50%。南京市江宁区人民政府于 2018 年 11 月至 2020 年 11 月每月公布的《南京市江宁区污染源监督监测情况公示》显示发动机零部件、饮料厂、食品厂、污水处理厂等也会排放不同程度的 COD, 且汽车零部件、电子所、航空系统装备厂等都有不同程度的氟化物排放^[49]。该因子特征与汛期 W1 因子特征类似, 可解释为来自城乡生活污水和市政废水排放的有机污染, 其对非汛期的源贡献率为 40.36%。因子 2 (D2) 对 NH₄⁺-N 和 TN 的贡献率均高于其他参数, 分别为 81.5% 和 59.6%, 该因子特征与汛期 W2 因子特征类似, 可解释为工业废水排放的营养盐污染, 其对非汛期的源贡献率为 29.44% (表 2)。TP 对因子 3 (D3) 的贡献率明显高于其他元素, 该因子特征与汛期 W5 因子特征类似, 可解释为畜禽粪便和养殖废水污染, 其对非汛期的污染贡献率为 12.18%。Zn 对因子 4 (D4) 的贡献率高达 82.8%, 对其他元素的影响却较小, 该因子特征与汛期 W4 因子特征类似, 可解释为化工、建材和机械等企业生产过程中产生的重金属污染, 其对非汛期的源贡献率为 18.06%。

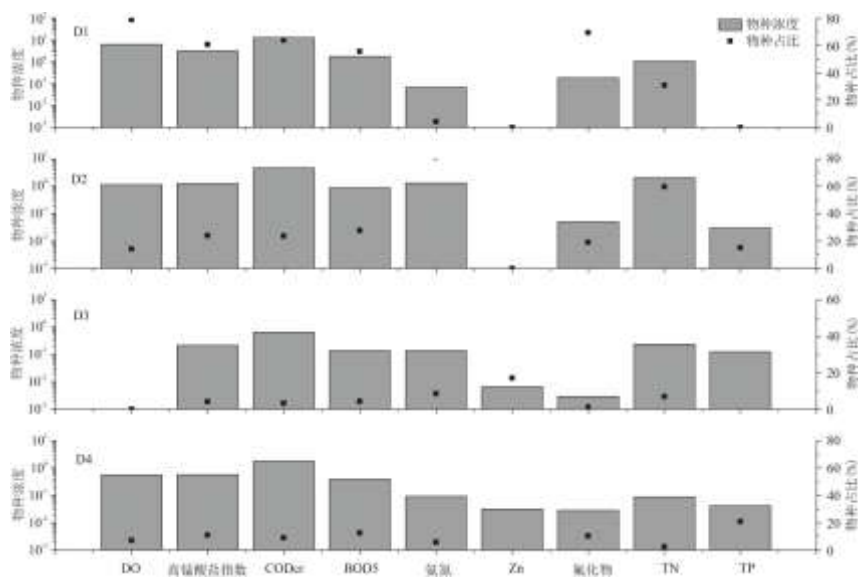


图 5 非汛期 PMF 源解析贡献图

3 讨论

秦淮河流域污染特征存在时空变异性。李跃飞等^[23]、Ma 等^[24]、Zhao 等^[50]的研究结果表明秦淮河流域非汛期水质要劣于汛期水质。气温、降雨等季节性因子会影响秦淮河流域水体污染物浓度^[18]。季节差异性导致河流水体污染浓度差异性的结论在太湖的重要补给水系西苕溪^[51]、温瑞塘河^[52]等地也被验证, 且这两地的季节变化特征与本研究相同。但是同样对于温瑞塘河, 杨丽萍^[52]、Lu 等^[53]都发现污染物浓度变化无显著的月际差异, 这可能是由于降雨等自然因素会影响年际间和年内水污染物的分布特征。另外, 营养盐因子的季节分布差异性会加剧汛期秦淮河流域水华爆发的可能性, 秦淮河水系在 2010 年夏季爆发“蓝藻水华”就是一个很好的佐证, 2010 年 9 月徐瑶等^[34]对秦淮河流域的营养盐因子和微囊藻的调查研究发现秦淮河整体河段均达到富营养化标准, 极易爆发“微囊藻水华”, 本研究也发现 2015~2019 年汛期较非汛期更易发生“水华”。同时流域内污染物分布存在空间差异性, 季节性差异性会加剧空间的差异性。考虑到流域内营养盐浓度的时空分布不平衡性, 后续研究将致力于秦淮河流域的氮磷比时空变化特征及其富营养化状态研究。

PMF 模型解析出的污染源类别较复杂, 与其他水网区的污染源类型相比, 既有相似性又有差异性。城市化过程中, 秦淮河流域同温瑞塘河、深圳河等水网区一样都表现出氮污染超标的特征, 污染源类型也存在相似性和差异性, 温瑞塘河的主要污染源有工业污染源、城乡生活污染源、土壤源、降雨径流污染、市政污染等^[57], 深圳河 71% 的断面水体中氨氮和总氮浓度超出地表 V 类水质标准, 生活和工业废水及河道底泥是水体污染的主要来源^[54]。本研究利用 PMF 模型解析出秦淮河流域汛期和非汛期污染源

的主要差异在非点源污染的贡献,解析出汛期5种污染源和非汛期4种污染源,秦淮河流域污染源复杂的可能原因是:(1)研究区地理位置和区域内部经济发展水平差异所致,流域内包含南京主城、溧水、江宁和镇江的句容,其经济发展水平和土地利用方式等均具有较大的差异。邱雨等^[18]发现农业污染是造成句容河段氮污染的主要原因,李跃飞等^[23]发现城市生活污水是造成秦淮河下游河段氮磷污染的主要原因。(2)研究的时间尺度选择,年际、年内间水质特征可能会受气象条件、经济发展、水污染防治政策等的影响而具有较大的差异性。Zhong等^[55]发现长时间尺度的研究可能会削弱污染物对水质的影响和潜在风险,因而长时间尺度的水污染溯源研究应选择季节性尺度。(3)研究方法本身所致,利用PCA做污染源溯源时累积解释方差在75%以上时就可选择因子数,这使得PCA方法通常无法解析出4个及以上的污染源类别,而PMF选取因子数时要求Q值尽量最小,通过文献查阅发现PMF模型解析出的污染源类型一般都在4个及以上^[3,56,57]。在研究中发现PMF对受体的数据体量有一定要求,当选择研究区所有监测点的所有月监测数据时PMF模型会自动报错,这时可通过缩小数据输入体量的方法达到目的,本文最终选择每个监测点的每年汛期/非汛期的物质监测浓度为输入数据。另外,所选择的水质指标的数量和种类也会影响PMF的解析结果,在运算过程中可能出现某些源的贡献接近,指纹谱图也相似无法判断源类别的状况,这时可通过缩小因子数来实现主要污染源类别的识别。综上所述,PMF模型提供了污染源解析的一种思路和方法。

4 结论

(1)秦淮河流域氮素污染和有机污染是秦淮河流域最主要的污染类型,其中TN污染特别严重,有90%以上的样品为地表水环境质量标准(GB3838-2002)V类水或超过V类水功能标准限值,最高的TN浓度是V类水标准的11倍。依据内梅罗污染指数结果分析发现秦淮河流域的水质总体处于中度污染状态。对各水质参数的内梅罗污染指数的年际和年内变化分析还发现2015~2019年流域内梅罗污染指数呈现下降趋势,且非汛期的水质要劣于汛期的水质,汛期营养盐状态使其更易发生“水华”现象。

(2)秦淮河流域水体污染存在空间差异性,污染物的空间分布又存在时间变异性。非汛期秦淮河流域各监测点的水污染程度普遍高于汛期秦淮河流域各监测点的水污染程度。汛期各监测点主要为中度污染和轻度污染,流域下游和句容河下游的水污染程度要高于上游的水污染程度,非汛期各监测点主要为重度污染和中度污染,除秦淮河下游和句容河江宁段外,秦淮河上游一干河及其次级支流的各监测点也为重度污染区。

(3)人为源是秦淮河流域的主要污染来源,其污染源和贡献率存在时间变异性。PMF源解析结果表明非汛期城乡生活污水和市政废水、工业废水等人为源是流域的主要污染来源,而在汛期城乡生活污水和市政废水、非点源污染等人为源是流域的主要污染来源。且汛期的非点源污染比非汛期贡献较多的氮磷污染物,而非汛期的工业废水比汛期贡献较多的营养盐污染。因而,在制订流域水环境保护和治理对策时应考虑区域污染的季节差异性和特征。

参考文献:

- [1]张建云,宋晓猛,王国庆,等.变化环境下城市水文学的发展与挑战—I.城市水文效应[J].水科学进展,2014,25(4):594-605.
- [2]刘博,张展,许增贵,等.河流水体污染空间分布及污染源解析——以浑河沈阳段为例[J].环境保护科学,2020,46(3):56-61.
- [3]MO Z, SHAO M, LIU Y, et al. Species-specified VOC emissions derived from a gridded study in the Pearl River Delta, China[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1):2963.
- [4]王蕾. 石家庄市 VOCs 污染特征及来源解析研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.

-
- [5] 马小雪, 王腊春, 廖玲玲. 温瑞塘河流域水体污染时空分异特征及污染源识别[J]. 环境科学, 2015, 36(1):64-71.
- [6] 杜展鹏, 王明净, 严长安, 等. 基于绝对主成分-多元线性回归的滇池污染源解析[J]. 环境科学学报, 2020, 40(3):1130-1137.
- [7] 夏建东. 骆马湖沉积物重金属环境行为及源解析研究[D]. 安庆: 安庆师范大学, 2020.
- [8] SALIM I, SAIJAD R U, PAULE-MERCADO M C, et al. Comparison of two receptor models PCA-MLR and PMF for source identification and apportionment of pollution carried by runoff from catchment and sub-watershed areas with mixed land cover in South Korea[J]. The Science of the Total Environment, 2019, 663(5):764-775.
- [9] 王成龙, 邹欣庆, 赵一飞, 等. 基于 PMF 模型的长江流域水体中多环芳烃来源解析及生态风险评价[J]. 环境科学, 2016, 37(10):3789-3797.
- [10] 黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 等. 基于 PMF 模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析[J]. 环境科学, 2020, 41(1):430-437.
- [11] 李振. 沈阳市某典型区域空气质量分析及污染源解析[D]. 辽宁大学, 2019.
- [12] PAATERO 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.
- [13] YADAV R, SAHU LK, TRIPATHI N, et al. Investigation of emission characteristics of NMVOCs over urban site of western India[J]. Environmental Pollution, 2019, 252:245-255.
- [14] YANG B, ZHOU LL, XUE ND, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Huanghuai Plain, China: Comparison of three receptor models[J]. Science of the Total Environment, 2013, 443:31-39.
- [15] IMRAN S, RAJA UMER S, MA. CRISTINA P M, et al. Comparison of two receptor models PCA-MLR and PMF for source identification and apportionment of pollution carried by runoff from catchment and sub-watershed areas with mixed land cover in South Korea[J]. The Science of the Total Environment, 2019, (663):764-775.
- [16] 毛晓文, 常虹. 秦淮河南京段水质变化过程及污染控制[J]. 水资源保护, 2014, 30(1):74-78, 83.
- [17] 赵振华, 曹晶晶, 刘月利. 秦淮河沉积物中营养盐及相关酶活性时空变异特征及其响应关系研究[J]. 南京大学学报(自然科学), 2016, 52(1):36-45.
- [18] 邱雨. 句容小流域污染物分布特征及其风险评价[D]. 南京师范大学, 2019.
- [19] 付传城, 王文勇, 潘剑君, 等. 城乡结合带土壤重金属时空变异特征与源解析——以南京市柘塘镇为例[J]. 土壤学报, 2014, 51(5):1066-1077.
- [20] 吴鹏豹. 城乡梯度带上河流沉积物钙富集特征及其对磷行为的影响[D]. 南京: 南京大学, 2016.

-
- [21]尹爱经, 吴鹏豹, 周慧平, 等. 秦淮河干流沉积物磷形态沿程分布特征[J]. 环境科学学报, 2015, 35(5):1366-1373.
- [22]刘勇华, 吴京, 王伟. 秦淮河流域水系沉积物重金属潜在生态风险评价[J]. 江苏科技信息, 2019, 36(36):46-48.
- [23]李跃飞. 秦淮河氮、磷时空动态特征及基于硝态氮同位素方法的氮源辨别[D]. 南京: 南京农业大学, 2013.
- [24]MA X X, WANG L C, YANG H, et al. Spatiotemporal Analysis of Water Quality Using Multivariate Statistical Techniques and the Water Quality Identification Index for the Qinhuai River Basin, East China[J]. Water, 2020, 12, 2764.
- [25]TAGHVAEE S, SOWLAT MH, MOUSAVI A, et al. Source apportionment of ambient PM_{2.5} in two locations in central Tehran using the Positive Matrix Factorization (PMF) model[J]. Science of The Total Environment, 2018, 628(8):672-686.
- [26]VECCHI R, CHIARI M, D' ALESSANDRO A, et al. A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42 (9):2240-2253.
- [27]何娇. 贵州典型土地整治项目区耕地土壤重金属污染的评价[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015.
- [28]解莹, 李叙勇, 王慧亮. 滦河流域上游地区主要河流水污染特征及评价[J]. 环境科学学报, 2012, 32(3):645-653.
- [29]李凯, 汪家权, 李堃, 等. 淮河流域瓦埠湖流域水体污染研究与现状评价(2011—2015 年)[J]. 湖泊科学, 2017, 29(1):143-143.
- [30]汪芳芳. 淮北矿区土壤重金属污染现状评价与风险评估[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014.
- [31]张朝能. 水体中饱和溶解氧的求算方法探讨[J]. 环境科学研究, 1999, 2 (12):54-55.
- [32]李如忠, 刘科峰, 钱靖, 等. 合肥市区典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价[J]. 环境科学, 2014, 35(5):1718-1726.
- [33]GUILDFORD S J , HECKY R E. Total nitrogen, total phosphorus, and nutrient limitation in lakes and oceans: Is there a common relationship?[J]. Limnology & Oceanography, 2000, 45(6):1213-1223.
- [34]徐瑶. 富营养化水体微囊藻分子生态研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2011.
- [35]南京市生态环境局. 南京市环境状况公报(2015-2019)[EB/OL]. http://hbj.nanjing.gov.cn/njshjbhj/202006/t20200603_1903785.html, 2020-06-03.
- [36]YANG H, LU G, YAN Z, et al. Occurrence, spatial-temporal distribution and ecological risks of pharmaceuticals and personal care products response to water diversion across the rivers in Nanjing, China. Environmental Pollution, 2019, 255(1), 113132.
- [37]周灵辉. 外秦淮河底泥释放对上覆水水质的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2003(05):41-42.

-
- [38]高俊, 汤莉莉, 徐建强, 等. 施用秦淮河底泥对田间土壤及小麦生长的影响[J]. 安徽农业科学, 2008, 036(015):6402-6403, 6411.
- [39]句容市人民政府办公室. 句容市 2019-2020 年突出环境问题清单 [EB/OL]. <http://www.jurong.gov.cn/jurong/tzgg/201901/9925bc64bfbe4552af084112a9027b38.shtml> 2019-01-30
- [40]LEE SW, HWANG SJ, LEE SB, et al. Landscape ecological approach to the relationships of land use patterns in watersheds to water quality characteristics[J]. Landscape and Urban Planning, 2009, 92 (2):80-89.
- [41]PAULE M A, MEMON S A, LEE B Y, et al. Stormwater runoff quality in correlation to land use and land cover development in Yongin, South Korea[J]. Water Science and Technology. 2014, 70 (2):218-225.
- [42]HUANG F, WANG X, LOU L, et al. Spatial variation and source apportionment of water pollution in Qiantang River (China) using statistical techniques[J]. Water Research, 2010, 44(5):1562-1572.
- [43]HÜLYA B, HAYAL B. Water pollution sources assessment by multivariate statistical methods in the Tahtali Basin, Turkey[J]. Environmental Geology, 2008, 54(2):275-282.
- [44]MIR RA, GANI KM. Water quality evaluation of the upper stretch of the river Jhelum using multivariate statistical techniques[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2019, 12, 445.
- [45]刘月利, 赵振华, 夏立玲, 等. 秦淮河沉积物中重金属赋存特征及风险分析[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(25):13910-13912.
- [46]吴晓霞, 黄芳, 陈昌云. 秦淮河底泥重金属污染评价[J]. 南京晓庄学院学报, 2009, 25(6):36-39.
- [47]句容市人民政府办公室. 句容市 2019-2020 年突出环境问题清单 [EB/OL]. <http://www.jurong.gov.cn/jurong/tzgg/201901/9925bc64bfbe4552af084112a9027b38.shtml> 2019-01-30
- [48]镇江市人民政府. 关于《2019-2020 年镇江市突出环境问题清单》的公示 [EB/OL]. http://www.zhenjiang.gov.cn/gsgg/201901/t20190110_2106049.html 2019-1-10
- [49]南京市江宁区人民政府. 南京市江宁区污染源监督监测情况公示 [EB/OL]. <http://www.jiangning.gov.cn/jnqr/mzf/?id=389>
- [50]ZHAO Z, MI T, XIA L, et al. Understanding the patterns and mechanisms of urban water ecosystem degradation: phytoplankton community structure and water quality in the Qinhuai River, Nanjing City, China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2013, 20(7):5003-5012.
- [51]陈诗文, 袁旭音, 金晶, 等. 西苕溪支流河口水体营养盐的特征及源贡献分析[J]. 环境科学, 2016, 37(11):4179-4186.
- [52]杨丽萍. 浙江省两个典型流域水体污染特征及污染源解析研究[D]. 浙江大学博士学位论文, 2015.
- [53]LU P, MEI K, ZHANG Y, et al. Spatial and temporal variations of nitrogen pollution in Wen-Rui Tang River

watershed, Zhejiang, China[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2011, 180:501-520.

[54] 全晓辉, 汪银龙, 刘晓宁, 等. 深圳河水体污染特征分析及整治措施[J]. 中国给水排水, 2020, 507(7):60-67.

[55] ZHONG M, ZHANG H, SUN X, et al. Analyzing the significant environmental factors on the spatial and temporal distribution of water quality utilizing multivariate statistical techniques: a case study in the Balihe Lake, China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(29):29418-29432.

[56] 胡恭任, 黄华斌, 林承奇, 等. 九龙江流域稻田土壤重金属分布特征及来源解析[C]//中国土壤学会土壤环境专业委员会. 中国土壤学会土壤环境专业委员会第二十次会议暨农田土壤污染与修复研讨会摘要集. 中国土壤学会土壤环境专业委员会: 中国土壤学会土壤环境专业委员会, 2018:2.

[57] 夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 等. 基于 GIS 和 PMF 模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析[J]. 环境科学, 2020, 41(12):5656-5667.