

DOI: 10.20040/j.cnki.1000-7709.2026.20250324

基于 EEM-PARAFAC 方法的北方典型城市 溢流污染溯源研究

张贵鹏^{1,2}, 袁 鹏², 胡 成¹, 李亚峰¹, 刘佳驹², 杨康达^{1,2}

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168;

2. 中国环境科学研究院流域水环境污染综合治理研究中心, 北京 100012)

摘要: 当前,城市雨季溢流污染已成为制约城市水环境质量提升的关键因素之一。开展溢流污染溯源研究,对于揭示污染物输出规律及实现溢流污染的精准控制具有重要意义。为此,以北京市清河沿岸某典型合流制排水分区为例,针对2024年7月单次降雨过程中溢流口的溢流污水及附近区域地表径流进行了水质采样与系统监测,并采用三维荧光光谱(3D-EEM)结合平行因子分析(PARAFAC)方法,对溢流污水中溶解性有机质(DOM)的来源进行了溯源分析。结果表明,降雨初期地表径流中的污染物浓度高于溢流污水,但随着降雨的持续,地表径流污染物浓度逐渐降低并最终低于溢流污水。溢流污水中检测出三种荧光组分,分别为类富里酸组分C1、氨基酸和类腐殖质混合物混合组分C2及类酪氨酸组分C3,其占总荧光组分的比例分别为37.20%、49.29%和13.51%。溯源分析进一步表明,管道沉积物对溢流污水中DOM的贡献率最大,是其主要来源。

关键词: 地表径流; 溢流污水; 平行因子分析; 三维荧光光谱; 溯源分析

中图分类号: X501

文献标志码: A

文章编号: 1000-7709(2026)01-0057-05

Research on Source Tracing of Overflow Pollution in Typical Northern Cities Based on the EEM-PARAFAC Method

ZHANG Gui-peng^{1,2}, YUAN Peng², HU Cheng¹, LI Ya-feng¹, LIU Jia-ju², YANG Kang-da^{1,2}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China;

2. Research Center for Comprehensive Treatment of River Basin Water Pollution, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Currently, urban wet weather overflow pollution has become one of the key factors restricting the improvement of urban water environment quality. Conducting research on the traceability of overflow pollution is of great significance for revealing the output patterns of pollutants and achieving precise control of overflow pollution. This study systematically monitored the overflow sewage at an overflow outlet of the Qinghe River in Beijing and the surface runoff in the nearby area in July 2024. Three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy (3D-EEM) combined with parallel factor analysis (PARAFAC) was employed to trace the sources of dissolved organic matter (DOM) in the overflow sewage. The results indicate that the pollutant concentration in surface runoff is higher than that in overflow sewage at the initial stage of rainfall. However, as the rainfall continues, the pollutant concentration in surface runoff gradually decreases and eventually becomes lower than that in overflow sewage. Three fluorescent components are detected in the overflow sewage, namely, the fulvic acid-like component C1, the mixed component C2 of aromatic protein-like substances and humic acid-like substances, and the tyrosine-like component C3, accounting for 37.20%, 49.29%, and 13.51% of the total fluorescent components, respectively. The traceability analysis further reveals that pipeline sediments contribute the most to the DOM in overflow sewage, representing its primary source.

收稿日期: 2025-02-25, 修回日期: 2025-04-18, 接受日期: 2025-04-23

基金项目: 黄河流域生态保护和高质量发展联合研究(2022-YRUC-01-0603); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2024YSKY-49)

作者简介: 张贵鹏(2001-), 男, 硕士研究生, 研究方向为溢流污染特征与防治, E-mail: 1002978825@qq.com

通讯作者: 袁鹏(1979-), 女, 博士、研究员, 研究方向为流域水环境综合治理与生态修复, E-mail: yuanpeng@craes.

org.cn

Key words: surface runoff; overflow sewage; parallel factor analysis; three-dimensional fluorescence spectrum; traceability analysis

1 引言

近年来,城市水环境基础设施的短板逐步得到补齐,全国黑臭水体总量每年呈大幅下降趋势。雨季污水溢流污染逐渐上升成为导致城市水体返黑返臭的重要因素^[1]。现阶段对于溢流污染的研究主要集中在污染物特征及影响因素上,如陈黄雋等^[2]对南宁市老城区雨污混接雨水排口的溢流污水进行监测,发现降雨强度会影响溢流污水中颗粒物粒径分布;YAN S F 等^[3]对合流制、分流制和部分分流制 3 种类型的排口进行长期监测,发现降雨量与溢流污染高峰时间存在负相关关系。相关研究表明,合流制管道沉积物是溢流污染的重要来源,但排水设施及土地利用类型等条件的差异会导致溢流污染的来源有所不同,所以有必要对溢流污染做进一步的溯源研究。为此,本文选定北京市清河沿岸的某典型合流制排水分区为例,针对 2024 年 7 月单次降雨过程中的溢流污水和地表径流同步进行水质采样与监测分析;同时,采用 EEM-PARAFAC 对溢流污水中 DOM 的来源、组成和分布特征进行分析,进而揭示溢流污染的输出规律,识别溢流污染的控制因素,为精准防控溢流污染、保障城市水环境质量提供坚实的理论支撑。

2 研究方法

2.1 研究区域与样品采集

选择位于北京市清河北路与地铁 13 号线交汇处的清河典型合流制排水分区为例,该区域周边以居民住宅小区为主,对应的溢流口(40°03′10.7370″N、116°25′09.4924″E)和地表径流采样点(40°03′00.1843″N、116°25′02.7650″E)见图 1,两采集点相距约 363 m。2024 年 7 月 24 日 18:30 开始降雨,18:35 开始产生地表径流和溢流。整个降雨过程持续 70 min,降雨量约为 15 mm,此次降雨与上次降雨间隔 11 d。根据《降水量等级》(GB/T 28592-2012)^[4],此次降雨属于大雨。从地表径流和溢流产生开始,前 10 min 内间隔 5 min 采集一次样品,之后间隔 10 min 采集一次样品,直至径流和溢流结束,共采集 8 份地表径流样品和 8 份溢流样品。



图 1 地表径流和溢流污水采样点位图

Fig. 1 Overflow and runoff sampling point bitmap

2.2 样品测定方法

测定地表径流与溢流污水的各项污染指标。其中氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)、总氮(TN)和总磷(TP)分别采用纳氏试剂分光光度法、过硫酸钾氧化—紫外分光光度法和钼酸盐分光光度法测定;浊度使用雷磁 WZS-182 型浊度计测定;化学需氧量(COD)使用 TE-5100G 型 COD 快速测定仪测定。

再测定溢流污水的三维荧光光谱。在测定三维荧光光谱前,先采用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜对溢流污水进行过滤,以确保光谱测定结果的准确性。再使用 F-7000FL 分光光度计对过滤后的溢流污水开展荧光光谱测定,具体设定扫描速度为 12 000 nm/min,电压 700 V,激发波长(E_x)扫描范围 200~450 nm,发射波长(E_m)扫描范围 260~550 nm,且激发光与发射光的狭缝宽度均为 5 nm。

2.3 数据处理

将溢流污水的三维荧光光谱数据剔除拉曼散射及瑞利散射后导入 Matlab R2023b 软件中,利用该软件中插入的 DOMFluor 工具箱,对三维荧光光谱数据进行 PARAFAC 分析。将 PARAFAC 分析结果与在线光谱库(the OpenFluor website)公布的文献进行对比分析(相似峰激发/发射波长显著性水平 > 0.95)。并对地表径流和溢流污水的污染指标进行 PCA 主成分分析。降雨参数来自于羲和能源气象大数据平台。数据的拟合分析和绘图则使用 Rstudio 和 Origin 2021 来完成。

3 结果与讨论

3.1 水质随时间的变化和对降雨强度的响应

地表径流与溢流污水中的污染物浓度存在一定的差异性,但其变化趋势呈现出一定的相似性。如图 2(a)、(b)所示,地表径流中的污染物浓度在

降雨初期迅速上升,这主要是由于降雨前地表累积了大量污染物,初期雨水的冲刷作用显著,导致污染物浓度急剧升高。随后,随着降雨的持续,雨水的强大冲刷能力带动了更多污染物的同时,径流的稀释作用逐渐增强,使得污染物浓度迅速下降。随着降雨过程的推进,污染物浓度逐渐趋于平稳,并维持在较低水平。如图 2(c)、(d)所示,溢流污水中的污染物浓度变化呈现出双峰特征,总体表现为先升高后降低,最终趋于稳定的趋势。出现这一现象的原因在于,降雨初期,地表径流和生活污水共同进入排水管道,导致溢流污水中的污染物浓度迅速上升。随着降雨的持续,地表径流和生活污水中的污染物被大量雨水稀释,使得溢流污水中的污染物浓度逐渐降低。然而,随着降雨的进一步持续,管道内的沉积物被大量雨水冲刷,导致溢流污水中的污染物浓度再次升高。随着降雨强度的减弱及管道沉积物的逐渐消耗,溢流污水中的污染物浓度最终再次下降并趋于平稳。

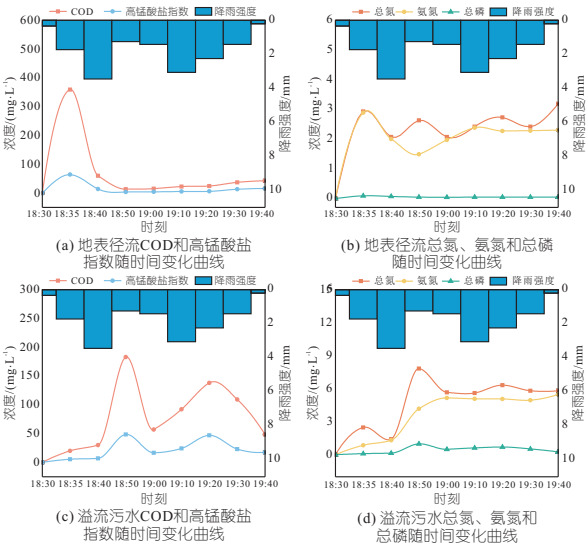


图 2 溢流污水水质指标随降雨过程的响应
Fig. 2 Water quality change curve over time

地表径流与溢流污水的水质在降雨过程中受到冲刷作用与稀释作用的综合影响。相关研究表明,径流的汇集需要一定的时间,且汇集后的径流与混合污水流至溢流口也存在一定的时间延迟,因此溢流污水的水质变化相对于降雨强度的变化表现出一定的滞后性。如图 3 所示,本文进一步验证了这一观点。研究结果显示,COD、高锰酸盐指数、总氮、氨氮和总磷等污染物的第一个浓度峰值相对于降雨强度的第一个峰值滞后了约 10 min,第二个峰值同样滞后了 10 min,但其变幅明显减小,且总氮、氨氮和总磷的浓度已趋于稳定。

3.2 水质指标相关性分析

对地表径流与溢流污水的水质指标进行主成

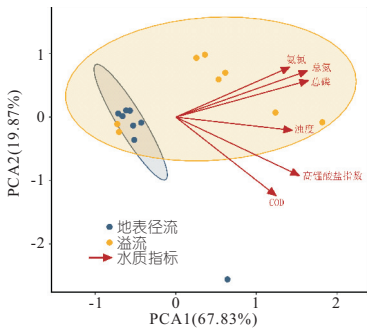


图 3 溢流和径流 PCA 主成分分析图

Fig. 3 PCA analysis of overflow and runoff

分分析(PCA),结果见图 3。由图 3 可看出,第一主成分(PCA1)的变异率为 67.38%,第二主成分(PCA2)的变异率为 19.87%。浊度与 COD、COD_{Mn}、TP、TN 及 NH₃-N 等污染指标均呈现明显的正相关关系。这表明地表径流与溢流污水中的污染物浓度与悬浮固体含量密切相关^[5]。由此可见,去除径流与溢流中的悬浮颗粒物是降低受纳水体污染物负荷的有效措施。

3.3 溢流污水 DOM 组成特征

采用 EEM-PARAFAC 方法对溢流污水的三维荧光光谱(3D-EEM)数据进行分析,结果表明溢流污水中的溶解性有机质(DOM)主要由三种荧光组分构成,分别为 C1、C2、C3(图 4)。将三种荧光组分的数据导入 OpenFluor 数据库进行比对,设定显著性水平大于 0.95。如图 4(a)所示,荧光组分 C1 呈现单一荧光峰($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em} = 255$ nm/440 nm),其在 OpenFluor 数据库中匹配的

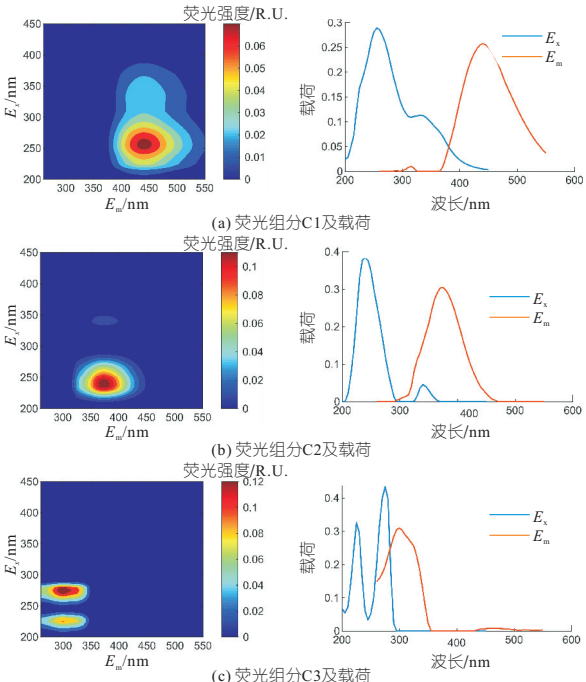


图 4 径流和溢流 DOM 的荧光组分及载荷

Fig. 4 Fluorescence components and loads of DOM in runoff and overflow

成分数量为 71 个。根据已有研究,组分 C1 的污染物类型为紫外类富里酸(A)^[6]。紫外类富里酸(A)主要来源于土壤、腐烂树叶、生物质渗出液等外源性物质^[7],表明该组分污染物主要来自地表径流。荧光组分 C2 在 OpenFlour 数据库中仅匹配到 1 个文献。如图 4(b)所示,表明该组分在以往研究中较为罕见。荧光组分 C2($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=240\text{ nm}/375\text{ nm}$)的激发波长和发射波长介于类腐殖质和类蛋白质之间,是氨基酸和类腐殖质混合物^[8]。这些物质与管道沉积物的生化降解过程密切相关。荧光组分 C3 在数据库中匹配的组分有 14 个。如图 4(c)所示,组分 C3 的第一个荧光峰($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=225\text{ nm}/300\text{ nm}$),表现为低激发光类酪氨酸(D)特性。低激发光类酪氨酸(D)表征分解度小且新鲜的蛋白质,说明其主要来自生活污水^[9]。第二个荧光峰($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}=275\text{ nm}/300\text{ nm}$),表现为高激发光类酪氨酸(B)的特性,高激发光类酪氨酸(B)为经过分解,已经停留一段时间的蛋白质,主要来自于管道沉积物^[10]。

根据 EEM-PARAFAC 得到的溢流污水样品各个荧光组分的最大荧光强度(F_{max}),计算各时间段各荧光组分的相对贡献率。在溢流污水中,荧光组分 C1(类富里酸物质)在总荧光组分中占比的平均值为 37.20%;荧光组分 C2(氨基酸和类腐殖质的混合物)在总荧光组分中占比的平均值为 49.29%;荧光组分 C3(高激发光酪氨酸和低激发光酪氨酸混合物)在总荧光组分中占比的平均值为 13.51%。

如图 5 所示,在溢流过程中,荧光组分 C1 在总荧光组分中的贡献率在溢流开始时即处于较高水平,这是由于降雨强度较大,地表径流不断冲刷并裹挟大量地表污染物进入管道,后期贡献率稍有减小是因为地表污染物被冲刷殆尽;荧光组分 C2 在总荧光组分中的贡献率先降低再升高,最后平稳在较高水平,这是因为在整个溢流过程中有

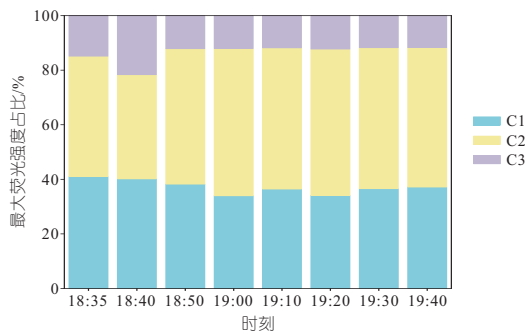


图 5 不同时间各荧光组分占比

Fig. 5 Proportion of each fluorescent component at different time

大量地表径流和生活污水对管道沉积物进行冲刷,导致污染物重新释放;荧光组分 C3 在总荧光组分中的贡献率先升高再降低,最后平稳在较低水平,这表明在整个溢流过程中生活污水水量较小,对溢流污水的贡献度不大。综上所述,在整个溢流过程中,三种荧光组分在总荧光组分中的贡献率最大的是组分 C2,这充分证明在整个溢流过程中管道沉积物对溢流污水中污染物的贡献率最大。

3.4 溢流污水 DOM 来源分析

采用荧光指数 I_{FI} 和腐殖化指数 I_{HIX} 来进一步探究溢流和径流中 DOM 的来源特性。荧光指数 I_{FI} 与水体 DOM 来源组成有关,当 $I_{FI} < 1.4$ 时,表明 DOM 主要以陆地外源输入为主,当 $I_{FI} > 1.9$ 时,表明 DOM 是以微生物生长活动等为主的内源 DOM^[11]。腐殖化指数 I_{HIX} 与水中 DOM 的腐殖化程度密切相关,当 $I_{HIX} > 6$ 时,表明 DOM 腐殖化程度高,主要以陆源为主;当 $3 < I_{HIX} < 6$ 时,表明 DOM 腐殖化程度较高,具有微弱的自生源特征;当 $1.5 < I_{HIX} < 3$ 时,表明 DOM 腐殖化程度较低,具有较强的自生源特征;当 $I_{HIX} < 1.5$ 时,表明 DOM 主要以自生源为主^[11]。

本文溢流污水的两个荧光指数关系见图 6。由图 6 可看出,荧光指数(I_{FI})的范围为 2.06~2.08,平均值为 2.13。由于平均值大于 1.9,表明溢流污水中的溶解性有机质(DOM)以内源污染为主,即主要由管道沉积物中微生物分解产生的污染物构成。腐殖化指数(I_{HIX})的范围为 0.77~0.82,平均值为 0.79。由于平均值小于 1.5,进一步表明溢流污水中的 DOM 以自生源为主,这一结果与荧光指数(I_{FI})的分析结论一致。因此,定期对管道进行清淤,可有效降低该地区溢流污水的污染物负荷,从而减少对受纳水体的不利影响。

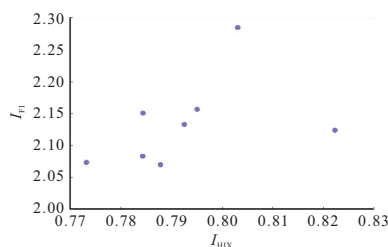


图 6 溢流荧光指数相互关系

Fig. 6 Correlation of overflow fluorescence index

4 结论

a. 地表径流和溢流污水中污染物浓度对降雨强度的响应具有滞后性;地表径流和溢流污水中污染物浓度和悬浮固体有关,去除地表径流和

溢流污水中的悬浮颗粒物或许是减少受纳水体污染物负荷的可行措施。

b. EEM-PARAFAC 分析表明,溢流污水 DOM 组成分别为类富里酸、氨基酸和类腐殖质混合物及类酪氨酸,它们的占比分别为 37.20%、49.29%、13.51%。

c. 荧光指数分析表明,对溢流污水中的污染物贡献最大的是管道沉积物。定期对管道进行清淤可减小该地区溢流污水的污染物负荷。

d. 未来仍需进一步探索和完善本文研究所涉及的问题和方法。如对污水管道冲刷情况的数据进行监测以提高研究的质量。

参考文献:

- [1] 刘宇轩,高雅弘,王振北,等. 城镇合流制排水系统溢流污染控制综述[J]. 环境工程, 2023, 41(12): 32-47. (LIU Y X, GAO Y H, WANG Z B, et al. Review of overflow pollution control of urban combined drainage systems[J]. Environmental engineering, 2023, 41(12): 32-47. (in Chinese))
- [2] 陈黄隽,李一平,周玉璇,等. 分流制系统雨水管网混接雨天溢流污染特征研究[J]. 中国给水排水, 2023, 39(19): 116-124. (CHEN H J, LI Y P, ZHOU Y X, et al. Characteristics of rainy-weather overflow pollution from separate system in illicit connection[J]. China water & wastewater, 2023, 39(19): 116-124. (in Chinese))
- [3] YAN S F, XU H B, FANG Y K, et al. The characteristics and traceability analysis of the overflow pollution during the flood season in an urban area [J]. Water, 2024, 16(22): 3159.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 降水量等级:GB/T 28592-2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012. (General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Notional Standardization Management Committee of the People's Republic of China. Grade of precipitation: GB/T28592-2012 [S]. Beijing: China Standard Press, 2012. (in Chinese))
- [5] KIM G, YUR J, KIM J. Diffuse pollution loading from urban stormwater runoff in Daejeon city, Korea [J]. Journal of environmental management, 2007, 85(1): 9-16.
- [6] DERRIEN M, KIM M S, OCK G, et al. Estimation of different source contributions to sediment organic matter in an agricultural-forested watershed using end member mixing analyses based on stable isotope ratios and fluorescence spectroscopy[J]. The science of the total environment, 2018, 618: 569-578.
- [7] 佃柳,海永龙,梁玉帅,等. 合流制管网溢流污染过程中溶解性有机污染物演替特征分析[J]. 环境科学学报, 2022, 42(3): 20-27. (DIAN L, HAI Y L, LIANG Y S, et al. Characteristics of dissolved organic matter in combined sewer overflows [J]. Acta scientiae circumstantiae, 2022, 42(3): 20-27. (in Chinese))
- [8] CABRERA J M, GARCÍA P E, PEDROZO F L, et al. Dynamics of the dissolved organic matter in a stream-lake system within an extremely acid to neutral pH range: Agrio-Caviahue watershed[J]. Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 2020, 235: 118278.
- [9] LI Y, WEI H J, WANG K, et al. Analysis of the relationship between dissolved organic matter (DOM) and watershed land-use based on three-dimensional fluorescence-parallel factor (EEM-PARAFAC) analysis[J]. Huanjing kexue, 2019, 40(4): 1751-1759.
- [10] LEENHEER J A, WERSHAW R L, BROWN G K, et al. Characterization and diagenesis of strong-acid carboxyl groups in humic substances[J]. Applied geochemistry, 2003, 18(3): 471-482.
- [11] 闫晓寒,韩璐,文威,等. 辽河保护区水体溶解性有机质空间分布与来源解析[J]. 环境科学学报, 2021, 41(4): 1419-1427. (YAN X H, HAN L, WEN W, et al. Spectral characteristics and spatial distribution of DOM in surface water of Liaohe reservation zone [J]. Acta scientiae circumstantiae, 2021, 41(4): 1419-1427. (in Chinese))

(上接第 77 页)

- [3] PARSHALL R L. Model and prototype studies of sand traps[J]. Transactions of the American Society of Civil Engineers, 1952, 117(1): 204-212.
- [4] 王树立,饶永超,张琳,等. 水平管内螺旋流流动特性研究现状与进展[J]. 太原理工大学学报, 2013, 44(2): 232-236. (WANG S L, RAO Y C, ZHANG L, et al. Research situation and progress on flow characteristics of spiral flow in horizontal pipe[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2013, 44(2): 232-236. (in Chinese))
- [5] 饶永超,郑亚星,王树立,等. 水平管内以叶轮起旋的螺旋流的数值模拟[J]. 流体机械, 2016, 44(4): 17-22. (RAO Y C, ZHENG Y X, WANG S L, et al. Numerical simulation of swirl flow rotated by the vane in the horizontal pipe[J]. Fluid machinery, 2016, 44(4): 17-22. (in Chinese))
- [6] 李永业,高远,贾晓萌,等. 导叶片式旋流器下游断面螺旋流流速特性[J]. 排灌机械工程学报, 2020, 38(8): 807-813. (LI Y Y, GAO Y, JIA X M, et al. Velocity characteristics of spiral flow in downstream section of guide vane cyclone[J]. Journal of drainage and irrigation machinery engineering, 2020, 38(8): 807-813. (in Chinese))
- [7] PARK I H, CHO Y J, LEE J S. Analysis of empirical constant of eddy viscosity by κ - ϵ and RNG κ - ϵ turbulence model in wake simulation[J]. Journal of the Korean Society of Marine Environment and Safety, 2019, 25(3): 344-353.