

屋面径流中营养物质的分布形态研究

王彪, 李田*, 孟莹莹, 任中佳, 曹秉寅

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:对上海市交通干道旁一处混凝土屋面的 6 次降雨径流进行监测, 分析了屋面径流中颗粒态和溶解态营养物质的出流规律, 以期加深对屋面径流污染物的认识和为屋面雨水净化工艺的选择提供理论支持. 结果表明, TN 的 EMC 值变化范围为 4.208 ~ 8.427 mg/L, TP 的 EMC 值变化范围为 0.078 ~ 0.185 mg/L; DN 和 PP 分别是 TN 和 TP 的主要输出形式; 随着径流过程的进行, 径流中小颗粒数目比例会逐渐上升. TP 浓度变化与 TSS 基本一致, 但 TN 浓度变化与 TSS 关系不大. 径流后期 PN(颗粒态氮)/TSS 值增加和小颗粒数目比例上升表明单位质量小颗粒上的氮含量要高于大颗粒上氮的含量. 径流前 10 min 的 TSS 与 TP、PP 的相关性很好, 但径流全过程的相关性稍差, 表明单位质量颗粒物上的磷含量在径流全过程中有所变化. 溶解态物质污染负荷输出比较平稳, TP 比 TN 更容易出现初期冲刷. 此外, 单位质量的小颗粒含有更多氮也在一定程度上削弱了 TN 的初期冲刷效应.

关键词:屋面径流; 颗粒态营养物; 溶解态营养物; 颗粒粒径分布; 初期冲刷

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3035-08

Distribution form of Nutrients in Roof Runoff

WANG Biao, LI Tian, MENG Ying-ying, REN Zhong-jia, CAO Bing-yin

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: 6 rainfall-runoff events were examined from a concrete roof by a traffic artery in Shanghai to characterize the particle-bound and dissolved nutrients in roof runoff and to get more knowledge about roof runoff pollutants and lay the theoretic foundation for the selection of roof runoff purification method. Results indicated that event mean concentration (EMC) of TN ranges between 4.208 mg/L and 8.427 mg/L compared to 0.078-0.185 mg/L for TP. DN and PP are respectively the primary forms of TN and TP. During the runoff, the number ratio of small particles is gradually increased. The dynamic behavior of TP is similar to TSS, but the TN-TSS relationship in the course of runoff is not obvious. The increase of both PN/TSS and the number ration of small particles showed that nitrogen (microgramme per gram particle weight) attached to small particles is more than large particles. Regression analysis between TSS and TP & PP of samples in the early 10 min of runoff results in a high R^2 , but the relationship between TSS and TP & PP of samples in the entire runoff is not as close as the early 10 min, which reflects that the phosphorus quantity attached to the particle changes from the perspective of the entire course of runoff. First flush of TP is stronger than TN because the load discharge of dissolved nutrients is more stable than particle nutrients. In addition, more nitrogen absorbed by the unit mass small particles to a certain degree weakens the first flush of TN.

Key words: roof runoff; particle-bound nutrient; dissolved nutrient; particle size distribution; first flush

屋面雨水是重要的城市非点源污染源之一^[1]. 20 世纪 90 年代中后期, 德国学者 Förster^[2-4]开始较系统地研究屋面雨水的污染特性, 最初研究主要集中于屋面雨水事件平均浓度(EMC)和初期冲刷效应的规律探讨, 考察屋面雨水水质状况及其影响因素. 随着研究的深入, 来自不同国家的研究人员结合本国实际情况开展了许多富有成效的工作. 在新西兰, Simmons 等^[5]探讨了屋面雨水用作饮用水的安全性问题. 瑞典的 Bucheli 等^[6,7]则研究了 3 种不同屋面的雨水径流中杀虫剂的检出情况, 并考察了使用屋面雨水补充地下水的潜在危害性. 在此基础上, Zobrist 等^[8]进一步研究了这 3 种屋面在屋面雨水污染产生过程中的作用, 并使用一级动力学方程描述屋面雨水初期冲刷效应. 还有研究者估算了屋面雨水对整个排水区域污染的贡献率^[9]. 此外, 某些学者

重点关注了屋面雨水中特定污染物质的产生量、物理化学形态及其对环境的潜在影响^[10].

在国内, 车武等^[11]研究了屋面雨水水质的影响因素, 并提出了城区屋面雨水的利用方案; 某些研究者^[12,13]则主要考察了不同屋面材料的屋面径流水质, 并分析了不同因素对径流水质的影响; 李贺等^[14]分析了上海市文教区屋面径流的出流过程, 并应用统计方法识别屋面径流水质的主要影响因素.

然而, 上述研究大多没有考虑径流中污染物的存在形态, 而将颗粒态和溶解态合并进行考察. 事实上, 由于颗粒态污染物和溶解态污染物产生过程不

收稿日期: 2007-12-23; 修订日期: 2008-03-24

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAK13B04)

作者简介: 王彪(1983~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为城市面源污染控制, E-mail: csile@163.com

* 通讯联系人, E-mail: tianli@mail.tongji.edu.cn

同(颗粒态污染物主要来源于雨水的冲刷迁移,而溶解态污染物则来自污染物质在天然雨水或屋面径流中的溶解),颗粒态污染物和溶解态污染物的出流规律存在较大差异.此外,污染物在颗粒态和溶解态上的分布对其在受纳水体中的迁移和去除(譬如沉淀)也具有重要意义^[15].因此,对屋面径流中污染物质的存在形态进行分析研究,具有重要的理论价值与实践意义.

1 研究地点与方法

1.1 采样方法

采样地点位于上海市主干道四平路旁一幢5层平顶建筑混凝土屋面.四平路的日交通流量约为43 540辆.监测屋面的汇水面积和坡度分别为174 m²和2%.在屋面虹吸排水系统进入窰井的管道出口处设置采样点,使用速度面积流量计(德国 NIVUS PCMPPro)监测流量;降雨形成径流后,前0.5 h内每5 min人工采集一个水样,以后每隔10 min一个水样.

表 1 6次降雨事件主要特征

Table 1 Major characteristics of 6 rainfall events							
序号	降雨事件(时段)	降雨量 /mm	降雨历时 /min	平均降雨强度 /mm·min ⁻¹	最大降雨强度 /mm·min ⁻¹	前期晴天数 /d	前次降雨量 /mm
1	2007-06-23T18:38~21:10	19.7	92	0.214	1.3	2.28	2.2
2	2007-06-28T13:55~15:35	38	100	0.380	3.40	4.44	4.3
3	2007-07-07T13:04~14:17	43.2	73	0.592	2.52	3.13	12.6
4	2007-07-20T14:05~14:30	6.7	25	0.268	1.26	8.14	10.2
5	2007-08-02T12:16~13:21	32.9	105	0.313	2.25	10.35	15.6
6	2007-08-03T16:41~17:32	21.1	51	0.414	3.07	1.11	32.9

2 结果与讨论

2.1 屋面径流水质特征

与径流过程污染物浓度的变化相比,受纳水体对径流污染物输入的反应相对较慢,因此通常使用

在距采样点约500 m处设置自计雨量计采集降雨数据.

1.2 分析方法

样品采集后,立即送实验室冷藏保存,并及时分析.分析项目包括总氮(TN),可溶性总氮(DN),总磷(TP),可溶性总磷(DP),悬浮物(SS)和颗粒物粒径分布(PSD).样品分析方法为:TN为过硫酸钾氧化-紫外分光光度法(GB 11894289),TP为钼酸铵分光光度法(GB 11893289),SS为0.45 μm滤膜过滤(103~105℃烘干称重)(GB 11901289),颗粒物粒径分布使用激光粒度仪(荷兰 Ankersmid, eyetech)分析. DN和DP为水样经过0.45 μm滤膜过滤后对滤液进行分析,方法同TN和TP.颗粒态氮(PN)和颗粒态磷(PP)分别为TN与DN的差值、TP与DP的差值.

1.3 监测降雨特征

屋面径流监测集中于上海的主要降雨期6~8月,期间共进行了6场屋面径流水量水质监测.6场降雨的详细特征见表1.

事件平均浓度(EMC)来表征雨水径流对受纳水体的影响^[16].其值为雨水径流全过程某污染物质量与径流总体积之比^[17].

各降雨事件主要监测指标的事件平均浓度及相关统计结果如表2所示.

表 2 屋面径流中营养物的存在形态

序号		EMC 值/mg·L ⁻¹					DN/TN /%	PP/TP /%
		TN	DN	TP	PP	TSS		
1	2007-06-23	4.208	3.804	0.115	0.071	78.2	90.4	61.6
2	2007-06-28	4.456	3.159	0.185	0.147	138.8	70.9	79.8
3	2007-07-07	4.599	3.899	0.106	0.061	32.1	84.8	57.8
4	2007-07-20	7.081	6.571	0.157	0.114	142.8	92.8	72.8
5	2007-08-02	5.056	4.393	0.161	0.127	146.1	86.9	78.6
6	2007-08-03	8.427	8.056	0.078	0.058	27.9	95.6	74.7
算术平均值		5.638	4.980	0.134	0.096	94.3	86.9	70.9
变差系数		0.285	0.356	0.276	0.359	0.540	0.092	0.117

由表2可见,TN的EMC值和算术平均值均超过国家地表水环境质量V类标准(≤2.0 mg/L);而

TP 的 EMC 值和算术平均值均未超出地表水环境标准Ⅲ类标准($\leq 0.2\text{ mg/L}$).TN 的 EMC 值变化(变差系数 0.285)与 TP(变差系数 0.276)接近.溶解态是屋面径流 TN 的主要输出形式,约占 86.9%;而 70.9%的 TP 则集中于颗粒态.6 次降雨中 DN 占 TN 的比例较 PP 占 TP 的比例稳定(其变差系数分别为 0.092 和 0.117).

氮磷营养盐的分布形态与其来源关系密切.由于采集样品为屋面径流,受地面干扰较小,主要污染源为大气干湿沉降和屋面材料.根据李贺等^[14]在同一地区的调查研究结果,该功能区的屋面径流水质受大气沉降等污染物累积效应影响最大.这说明大

气干湿沉降是该屋面径流营养盐的最主要来源.上海地区 1998 ~ 2003 年的天然降雨 TN 平均含量为 4.74 mg/L 且主要成分为溶解性的硝态氮和氨氮^[18],可知大气湿沉降对屋面径流 TN 含量及其主要集中于溶解态的分布特征影响较大.TP 主要集中于颗粒态,其可能原因是大气干沉降为 TP 的主要污染源,前期累积于屋面的颗粒态磷雨天时被径流冲刷而排出.

污染物分布状态的调查研究,对制定屋面径流污染控制措施具有重要意义.传统的以减少径流中颗粒物含量为主要去除机制的雨水污染控制方法(譬如沉淀、过滤和混凝等)对控制总磷污染比较有

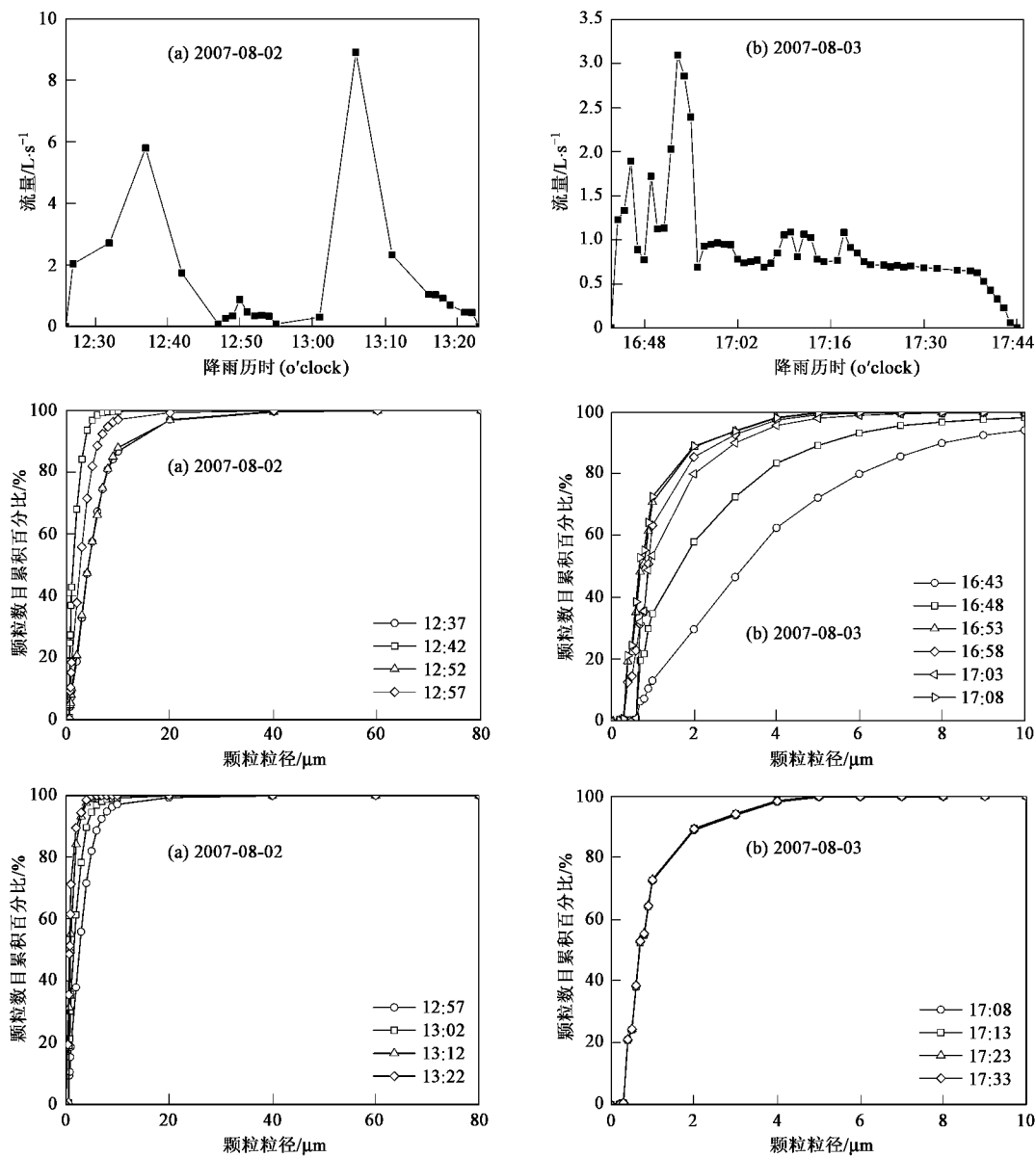


图 1 颗粒粒径分布过程变化
Fig.1 Process variation of particle size distribution

效,但对总氮的削减作用有限.

2.2 颗粒物粒径分布过程变化

颗粒物除本身会影响水体透明度和危害水生生物外,其表面还能吸附其它污染物,从而成为一种主要的污染物质^[19],在非点源污染研究中受到关注.此外,由于污染物在不同粒径的颗粒物上分布浓度不同^[20],研究颗粒物粒径分布在径流过程中的变化有助于更好地理解污染物浓度的变化过程.

本研究分析测试了 2 场屋面径流过程水样颗粒物的粒径分布.

由图 1 可知,2007-08-02 径流过程的主要特点是前后出现 2 个流量峰值.径流产生后,小颗粒所占比例逐渐上升.但至 12:52 时,大颗粒所占比例较之 12:42 升高,且此时粒径分布与 12:37 时接近.这主要是由于雨强增大,流量增加,从而加大了对屋面的冲刷,使大颗粒产生量增多.之后随着径流过程的进行,小颗粒数目比例迅速上升.

与 2007-08-02 相比,2007-08-03 过程径流量呈较明显的单峰特点,这是夏季午后短历时强降雨屋面径流的典型情况.在该径流条件下,从 16:43 ~ 16:53,小颗粒数目比例逐渐上升,这与 2007-08-02 开始阶段相类似.从 16:58 开始到 17:03,受流量峰值的影响,大颗粒数目比例略有上升,但很短时间内(至 17:08 时)粒径分布便又接近 16:53 时的情况,之后(17:08 ~ 17:33)颗粒粒径分布状况几乎维持不变.

由以上分析可知,颗粒物粒径分布变化过程与流量过程密切相关,径流初期小颗粒数目比例逐步上升,而当再次遇到较大降雨强度时,屋面在较强冲刷作用下产生较多大颗粒,使大颗粒所占比例上升,然后随着径流的继续进行,小颗粒数目比例迅速上升.

2.3 屋面径流营养物过程变化

以 2007-06-23 和 2007-07-07 两次屋面径流过程为例,阐述营养物浓度随屋面径流过程的变化规律.

由图 2 可以看出,TSS 的变化过程与流量过程密切相关;2007-06-23 的流量为单峰过程,TSS 的浓度变化过程也只有 1 个浓度峰值,且浓度峰值稍早于流量峰值.2007-07-07 的流量过程呈现波动状态,TSS 的浓度变化也相应出现波动.

如图 3 和图 4 所示,2 次径流过程中 TP 的变化过程与 TSS 和 PP 的变化基本一致,而 TN 的变化与 TSS 的变化相关性不大,而与 DN 的变化过程一致.这是由于本屋面径流 TP 主要集中于颗粒态,而 TN

主要以溶解态存在.同样原因也导致 PP/TP 值的变化趋势与 TSS 的变化趋势基本一致,而 PN/TN 的变化与 TSS 的关系不明显.

由 2.2 节的讨论可知,径流水样中颗粒物具有一定的粒径分布,且随降雨径流条件的改变而改变.显而易见,PP/TSS 和 PN/TSS 值与污染物质在不同粒径颗粒物上的分布紧密相关.图 4 中,2007-07-07 的 PP/TSS 和 PN/TSS 变化规律不明显.但由图 3 可知,2007-06-23 径流后期 PN/TSS 值一直上升,根据 2.2 节对此类径流过程颗粒粒径分布变化规律的观察结果,径流后期小颗粒数目比例将逐渐上升或保持稳定,由此可以推论:假设单位质量的某一粒径颗粒吸附氮磷的量不随时间变化,则单位质量的小颗粒上氮的量要大于大颗粒.同一时间段的 PP/TSS 值则相对稳定,由于径流后期 TSS 值几乎不变,可知径流后期颗粒粒径分布的变化对 PP 浓度值影响不大.

但在整个径流过程中,PP/TSS 值的变化仍然较大.为此,本研究分析了所有 6 次降雨径流前 10 min 和全过程中 PP/TSS 和 TP 与 TSS 的相关性.由图 5 可知,在径流初期 10 min 内,TP、PP 与 TSS 的相关性很高,分别为 0.919 4 和 0.947 5,TP/TSS 和 PP/TSS 平均值约为 1.3 mg/g 和 1.1 mg/g.与之相比,全过程的 TP、PP 与 TSS 的相关性稍低(图 6),分别为 0.806 9 和 0.827 8,TP/TSS 和 PP/TSS 平均值约为 1.2 mg/g 和 1.1 mg/g,这反映出径流全过程单位质量颗粒物上磷含量的变化较径流前 10 min 要大.

2.4 初期冲刷分析

初期冲刷是指降雨径流初始部分含有较高浓度或较大负荷的污染物质,可相应将其细分为浓度初期冲刷和负荷初期冲刷^[21].有多种方法可用来判断初期冲刷效应是否存在,本研究使用 M(V)曲线法^[22].该曲线的横坐标是累积流量与总流量的比值,纵坐标为累积污染负荷与总负荷的比值.使用该方法判断是否存在初期冲刷或比较初期冲刷强弱较直观实用.当曲线纵坐标读数大于横坐标读数时,即认为存在初期冲刷.且纵坐标与横坐标的差值越大,初期冲刷越明显.

由图 7 可知,TN 仅在 2007-08-02 表现出较明显的初期冲刷,而在其它 3 场降雨中,TN 负荷几乎随径流均匀输出.TP 除 2007-07-07 外其它 3 次径流过程都表现出较明显的初期冲刷,且 TP 和 TSS 两者的初期冲刷非常相似.由于 TN 主要以溶解态形式存在,而 TP 主要分布于颗粒态,可知溶解态物质负荷输出相对于颗粒态物质较平稳.这主要是因为两者

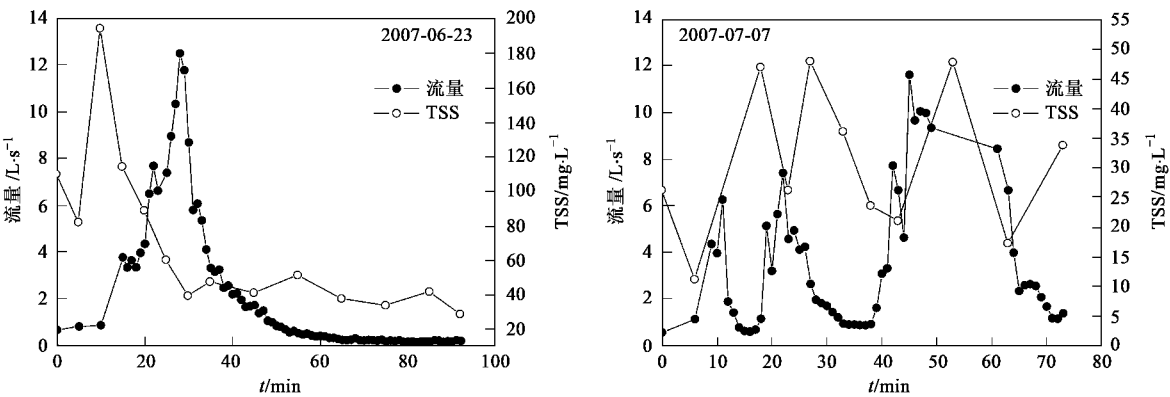


图 2 屋面径流过程流量与 TSS 的关系

Fig.2 Relationship between flow rate and TSS during roof runoff

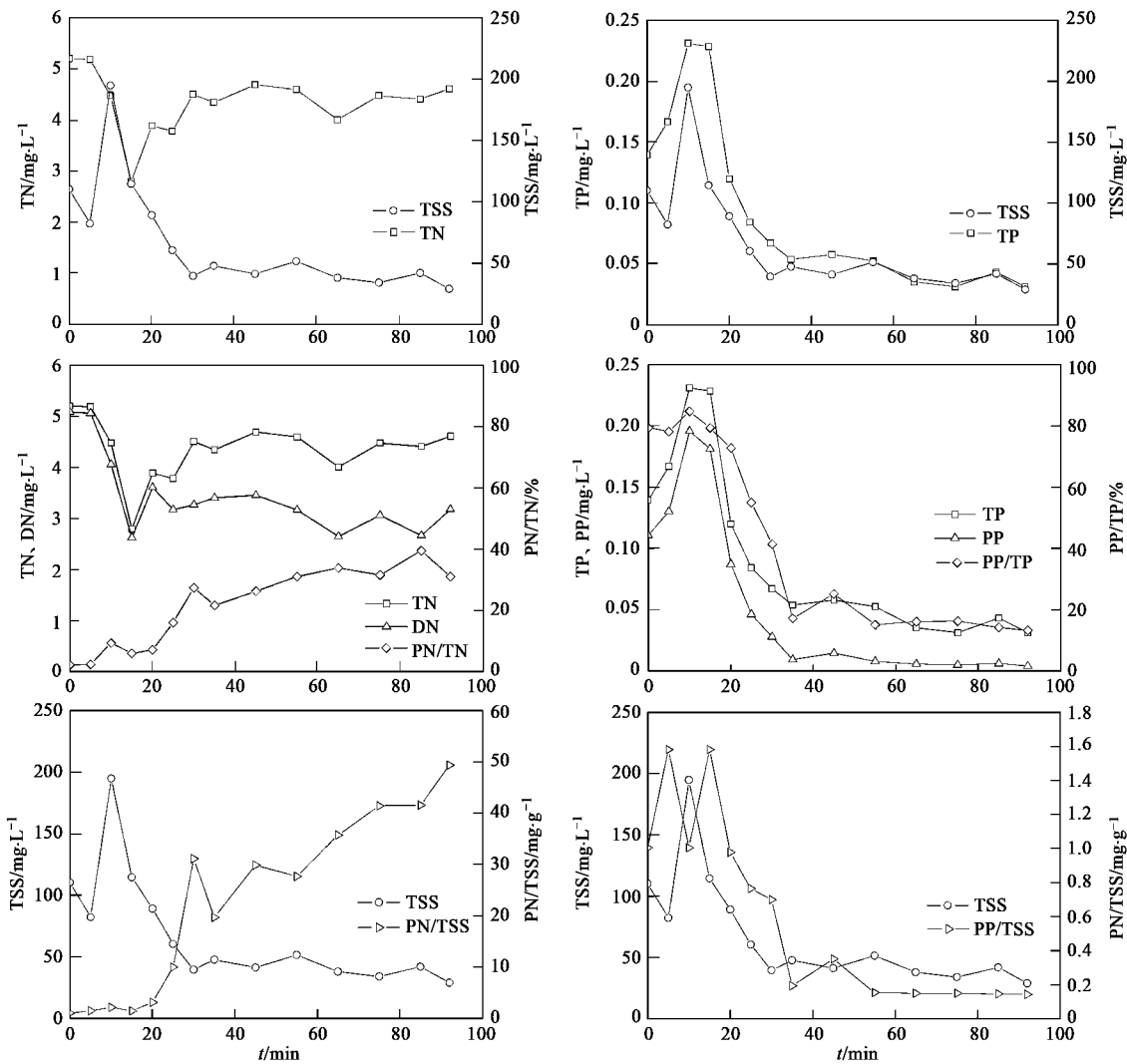


图 3 屋面径流营养物质过程变化(2007-06-23)

Fig.3 Process variation of nutrients of roof runoff (2007-06-23)

的来源和出流机制不同:颗粒态物质主要来源于径流对屋面的冲刷,受径流量大小的影响大;而雨水淋洗大气中的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 是溶解态物质占大部分的 TN 的主要来源,污染物质的溶解受雨量或径

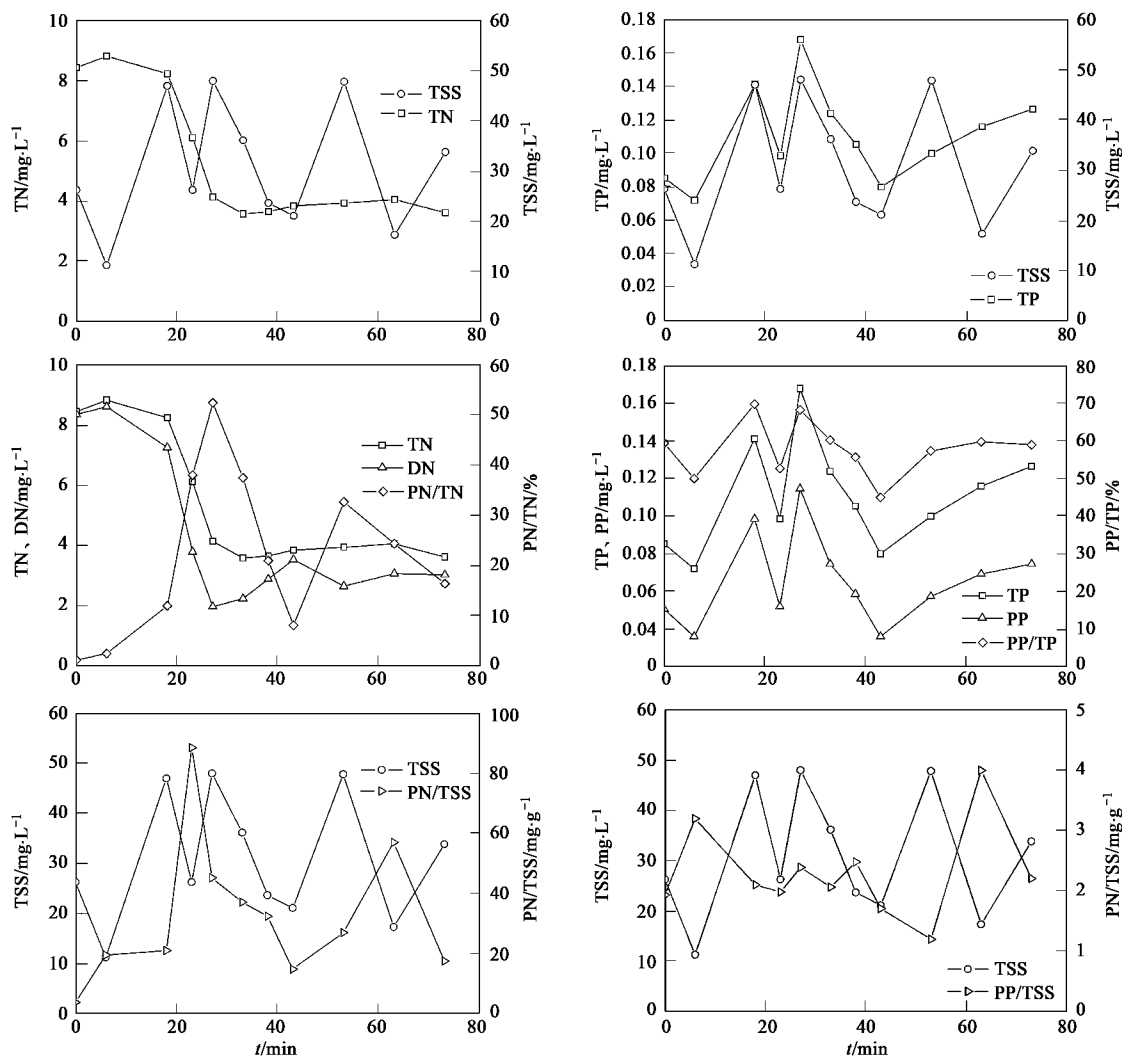


图 4 屋面径流营养物过程变化(2007-07-07)

Fig.4 Process variation of nutrients of roof runoff (2007-07-07)

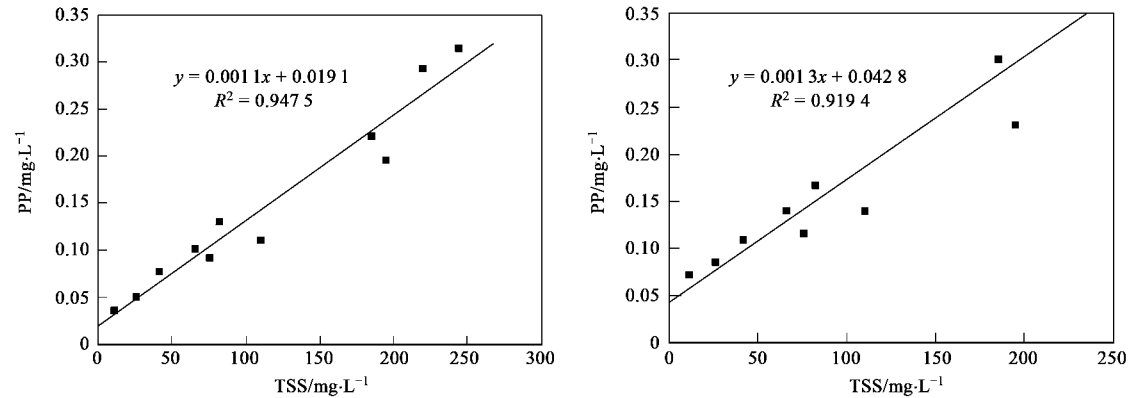


图 5 屋面径流前 10 min TP、PP 和 TSS 的相关性

Fig.5 Correlation between TSS and TP & PP in the early 10 min of roof runoff

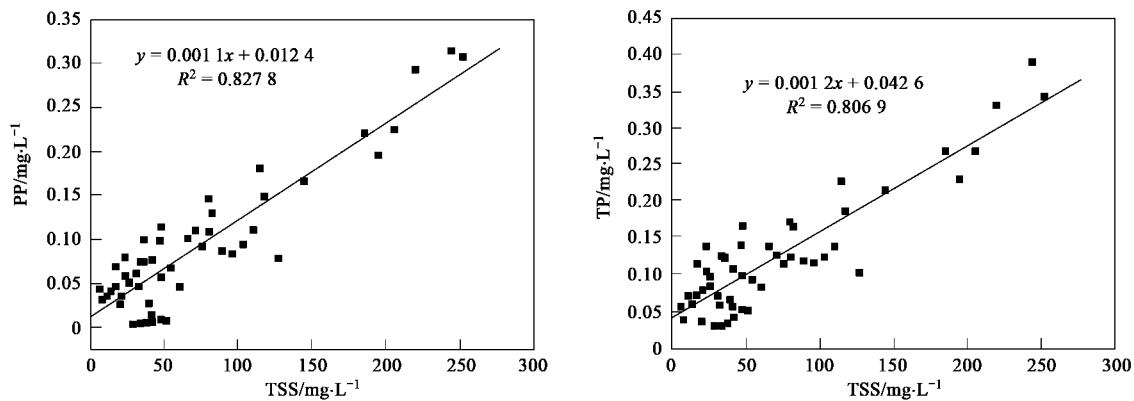


图 6 屋面径流全过程 TP、PP 和 TSS 的相关性

Fig.6 Correlation between TSS and TP & PP in the entire course of roof runoff

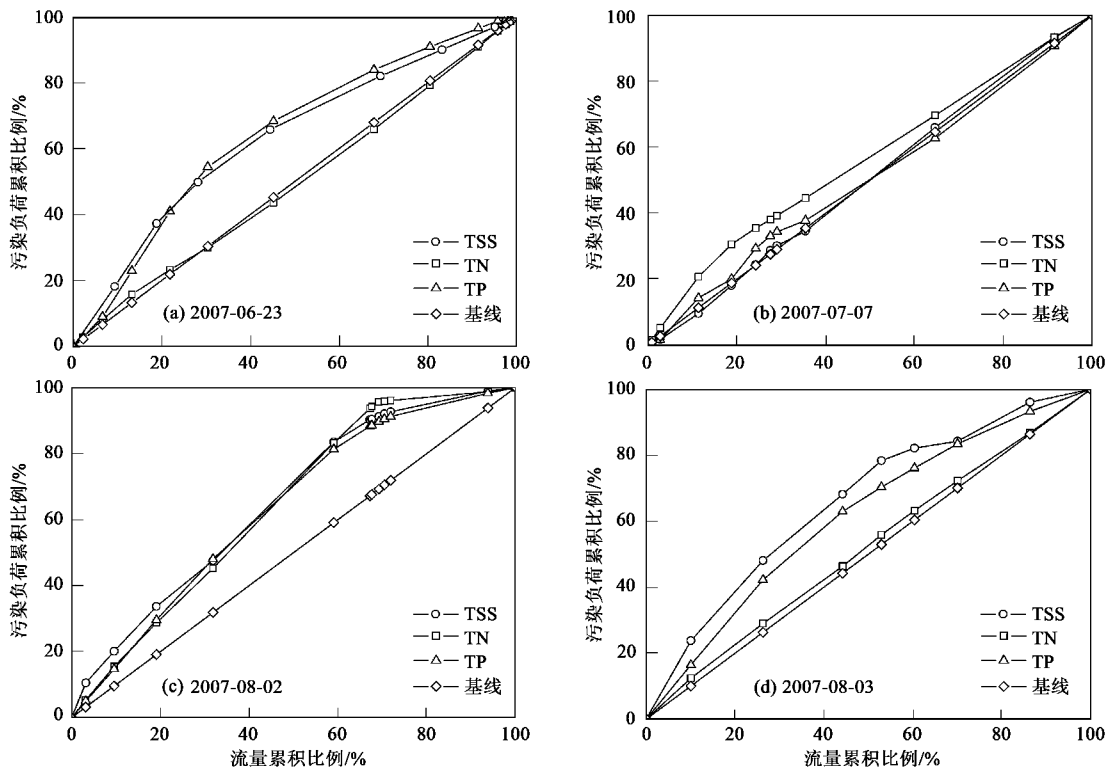


图 7 4 场屋面径流初期冲刷分析

Fig.7 First flush analysis of 4 roof runoff events

流量大小的影响相对较小.此外,颗粒态氮在小颗粒上分布较多也使得初期冲刷减弱.以 2007-06-23 和 2007-08-02 为例,根据 2.2 和 2.3 节的分析,这 2 次径流后期的小颗粒数目比例将上升,由于 PN 在小颗粒物上的浓度较高,这一定程度上使得 TN 浓度下降较慢或保持稳定,从而减弱初期冲刷效应.可以预计,2007-07-07 和 2007-08-02 出现初期冲刷也与径流量波动和颗粒粒径分布的改变有一定关系.

污染物的初期冲刷效应直接影响初期弃流装置

的污染物去除效果,具有重要的实践意义.屋面径流中 TP 具有较明显的初期冲刷,初期弃流可以去除大部分污染物质;但 TN 初期冲刷较弱,使初期弃流装置对 TN 污染控制作用有限,如何实现屋面径流中 TN 的有效去除有待进一步研究.

3 结论

(1) 交通干道旁的混凝土屋面 TN 的多场径流平均浓度超过国家地表水环境质量 V 类标准 2 倍之

多;TP 污染的多场径流平均浓度均未超过地表水环境标准Ⅲ类标准.TN 主要集中于溶解态,而 TP 主要以颗粒态形式存在.

(2) 颗粒物粒径分布变化过程与流量过程密切相关.随着径流过程的进行,小颗粒数目比例通常逐渐上升以至稳定.但如果突遇强降雨,大颗粒数目比例将重新升高,随即迅速下降.

(3) TSS 浓度随径流量的变化而变化.TP 的变化过程与 TSS 基本一致,而 TN 的变化与 TSS 的变化关系不大.径流后期颗粒物粒径分布对单位质量颗粒物上的氮含量影响较大,但对颗粒态磷的含量影响较小.径流初期 10 min TP 和 PP 与 TSS 紧密相关,相关系数分别为 0.919 4 和 0.947 5.而从径流全过程考察,颗粒物上磷浓度的变化比径流前 10 min 大.

(4) TP 比 TN 更容易出现初期冲刷,主要原因是 TP 集中分布于颗粒态,而大部分 TN 来自于其污染物以溶解形态为主的湿沉降,溶解态物质负荷输出相对于颗粒态物质平稳.此外,径流过程中颗粒粒径分布的改变以及小颗粒上较高的氮含量也在一定程度上减弱了 TN 的初期冲刷效应.

参考文献:

- [1] Chang M, McBroom M W, Beasley R S. Roofing as a source of nonpoint water pollution[J]. J Environ Manage, 2004, **73**: 307-315.
- [2] Förster J. The influence of location and season on the concentrations of macroions and organic trace pollutants in roof runoff[J]. Wat Sci Tech, 1998, **38**(10): 83-90.
- [3] Förster J. Patterns of roof runoff contamination and their potential implication on practice and regulation of treatment and local infiltration[J]. Wat Sci Tech, 1996, **33**(6): 39-48.
- [4] Förster J. Variability of roof runoff quality [J]. Wat Sci Tech, 1999, **39**(5): 137-144.
- [5] Simmons G, Hope V, Lewis G, *et al.* Contamination of potable roof-collected rainwater in Auckland, New Zealand[J]. Wat Res, 2001, **35**(6): 1518-1524.
- [6] Bucheli T D, Müller S R, Voegelin A, *et al.* Bituminous roof sealing membranes as major sources of the herbicide (R,S)-Mecoprop in roof runoff waters: potential contamination of groundwater and surface waters[J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**: 3465-3471.

- [7] Bucheli T D, Müller S R, Heberle S, *et al.* Occurrence and Behavior of pesticides in rainwater, roof runoff, and artificial stormwater infiltration[J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**: 3457-3464.
- [8] Zobrist J, Müller S R, Ammann A, *et al.* Quality of roof runoff for groundwater infiltration[J]. Wat Res, 2000, **34**(5): 1455-1462.
- [9] Metre P C M, Mahler B J. The contribution of particles washed from rooftops to contamination loading to urban streams[J]. Chemosphere, 2003, **52**: 1727-1741.
- [10] Karlén C, Wallinder I O, Heijerick D, *et al.* Runoff rates, chemical speciation and bioavailability of copper released from naturally patinated copper[J]. Environ Pollut, 2002, **120**: 691-700.
- [11] 车武,汪慧珍,任超,等. 北京城区屋面雨水污染及利用研究[J]. 中国给水排水, 2001, **17**(6): 57-61.
- [12] 任玉芬,王效科,欧阳志云,等. 沥青油毡屋面降雨径流污染物浓度历时变化研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(4): 601-606.
- [13] 黄金良,杜鹏飞,欧志丹,等. 澳门屋面径流特征初步研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(7): 1076-1081.
- [14] 李贺,李田,李彩艳. 上海市文教区屋面径流水质特征研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 47-52.
- [15] Characklis G W, Dlits M J, Simmons O D, *et al.* Microbial partitioning to settleable particles in stormwater[J]. Wat Res, 2005, **39**(7): 1773-1782.
- [16] Lee J H, Bang K W, Ketchum L H, *et al.* First flush analysis of urban storm runoff [J]. Sci Total Environ, 2002, **293**: 163-175.
- [17] 黄金良,杜鹏飞,欧志丹,等. 澳门城市路面地表径流特征分析[J]. 中国环境科学, 2006, **26**(4): 469-473.
- [18] 张修峰. 上海地区大气氮湿沉降及其对湿地水环境的影响[J]. 应用生态学报, 2006, **17**(6): 1099-1102.
- [19] Barret M E, Irich L B, Charbeneau R J. Characterization of highway runoff in Austin, Texas Area[J]. J Environ Eng, 1998, **124**(2): 131-137.
- [20] Vaze J, Chiew F H S. Nutrient loads associated with different sediment sizes in urban stormwater and surface pollutants[J]. J Environ Eng, 2004, **130**(4): 391-396.
- [21] Sansalone J J, Cristina C M. First flush concepts for suspended and dissolved solids in small impervious watersheds[J]. J Environ Eng, 2004, **130**(11): 1301-1314.
- [22] Sansalone J J, Buchberger S G. Partitioning and first flush of metals in urban roadway stormwater[J]. J Environ Eng, 1997, **123**(2): 134-143.