

北京城区屋面径流中 PAHs 的初期冲刷效应

欧浪波, 胡丹, 黄晔, 崔司宇, 郭天娇, 张巍, 王学军*

(北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要:为研究北京城区典型屋面径流中 PAHs 的污染特征, 采集并分析了 3 种材料屋面的径流中颗粒相和溶解相 PAHs 的浓度. 在分析屋面径流中 PAHs 初期冲刷效应的基础上, 提出了描述初期冲刷的定量参数 FF_{n-Max} , 据此探讨了降雨特征对屋面径流中 PAHs 初期冲刷效应的影响. 结果表明, 屋面径流中总 PAHs 和颗粒相 PAHs 均存在明显的初期冲刷效应, 溶解相 PAHs 基本不存在初期冲刷效应. 总 PAHs 的冲刷比值 FF_{25} 和 FF_{30} 的范围分别是 0.6~2.4 和 0.6~2.1. 根据冲刷比值 FF_{n-Max} 判定 3 种类型屋面径流中 PAHs 的初期冲刷效应的显著程度顺序为: 瓷砖屋面、水泥屋面 > 沥青油毡屋面, 瓷砖屋面与水泥屋面无显著差别. 3 种屋面径流中总 PAHs 的初期冲刷效应与各场降雨事件的气象特征参数之间没有显著的相关性.

关键词: PAHs; 屋面径流; 初期冲刷; 冲刷比值; 北京

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)10-2896-08

First Flush Analysis of PAHs in Roof Runoff in Beijing

OU Lang-bo, HU Dan, HUANG Ye, CUI Si-yu, GUO Tian-jiao, ZHANG Wei, WANG Xue-jun

(Laboratory for Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Roof runoff samples of six storm events were collected at three different sites in the urban area of Beijing during the rainy season of 2008. The samples were analyzed for PAHs in both particle and dissolved phases. On the basis of the field measured data, the first flush phenomenon of PAHs was quantitatively analyzed using a newly defined FF_{n-Max} , and the influences of the storm event characteristics were discussed. In roof runoff, the first flush phenomena of total PAHs and PAHs in particle phase were noted, and PAHs in dissolved phase was not observed with first flush. The ranges of the first flush values for FF_{25} and FF_{30} were 0.6-2.4 and 0.6-2.1, respectively. For different types of roof materials, the strength of the first flush followed the order of: tile roof, cement roof > asphaltic felt roof. There is no significant difference between the tile roof and cement roof. No significant correlation was observed between the occurrence of first flush and the rainfall characteristics.

Key words: PAHs; roof runoff; first flush; first flush value; Beijing

随着城市点源污染研究的不断深入, 人们的研究重点逐渐转入非点源污染. 传统的非点源污染控制集中于农业、森林以及路面等方面^[1]. 屋面是城市不透水下垫面的重要组成部分, 具有温度高、太阳辐射强等特点, 加之屋面材料中含有污染物质, 使得屋面污染物的累积过程以及径流形成后污染物的去除过程具有独特之处, 屋面径流成为城市非点源污染的重要形式之一.

初期冲刷 (first flush) 是指径流形成初期污染物质的负荷明显高于径流末期的现象. 目前国外关于初期冲刷的研究主要集中于一些常规污染物, 包括重金属、总悬浮物 (TSS)、生化需氧量 (BOD)、化学需氧量 (COD) 以及氮磷元素等指标^[2~5], 主要是针对城市路面径流和排水系统的研究. Berndtsson 等^[6]的研究表明, 植草屋面径流中的大部分常规污染物也存在初期冲刷效应. 研究者指出屋面径流的初期部分污染严重, 需要得到合适的处理^[7]. 但目前文献中对于初期径流的具体定义尚需明确^[8~10]. 初期冲刷效应通常是针对一场降雨事件, 但

Soller^[11] 和 Lee^[12] 等的研究表明, 在特定的气候条件可能出现季节尺度上的初期冲刷效应. 我国对于屋面径流的研究集中在澳门^[13]、北京^[14]、上海^[15,16]和武汉^[17]等城市, Wang 等^[18]研究了屋面长度、倾斜度和粗糙度等对屋面径流初期冲刷的影响. 现有的屋面径流研究集中于常规污染物的初期冲刷效应^[19], 尚未对屋面径流中的微量有毒污染物的冲刷特征进行系统研究. 多环芳烃 (PAHs) 是城市环境中的一类主要的有毒污染物, 其在屋面等不透水下垫面中累积, 随降雨冲刷进入城市地表环境, Aryal^[20]和张巍^[21]等研究了路面径流中 PAHs 的冲刷特征. 为了解屋面径流中 PAHs 的冲刷特征及影响因素, 本研究通过实地采集屋面径流样品, 探讨瓷砖面、水泥和沥青油毡 3 种不同材料的屋面径流中 PAHs 的

收稿日期: 2010-11-27; 修订日期: 2011-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41001350, 40525003); 中国博士后科学基金特别项目 (201003003)

作者简介: 欧浪波 (1988~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: oulangbo@pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xjwang@urban.pku.edu.cn

初期冲刷效应机制,分析不同材料屋面径流中 PAHs 的浓度,使用改进的初期冲刷比值 FF_{n-max} 衡量初期冲刷的强度,研究了屋面径流中 PAHs 的初期冲刷效应及其强度;探讨降雨量、降雨强度、雨前干旱长度等天气条件,以及不同屋面材料对 PAHs 初期冲刷效应的影响. 本研究对于认识屋面径流中 PAHs 的冲刷特征和城市非点源 PAHs 污染的控制均具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 采样

本研究的采样区域设在北京市中关村地区,该区域为居住/文教/商业区,具有北京市典型的城市功能特征,可以代表北京城市区域的一般情况. 研究中共选择了 3 种平顶屋面材料,分别为瓷砖屋面(a)、水泥屋面(b)和沥青油毡屋面(c),代表了北京城区主要的屋面材料类型. 采样点特征的描述见表 1.

表 1 采样点特征
Table 1 Characteristics of the sampling sites

屋面材料	汇水面积/m ²	屋面形状	屋面高度/m
瓷砖(a)	60	平顶	6.5
水泥(b)	100	平顶	10.5
沥青油毡材料(c)	30	平顶	25

在各采样点用硅胶导管和漏斗将屋面径流引入 3 L 棕色玻璃瓶中收集. 在产流 30 min 以内,根据降雨强度,每 5 ~ 15 min 采一个样;产流 30 ~ 60 min 以内,每 15 ~ 30 min 采一个样;产流 60 ~ 150 min 以内,每 30 min 采一个样. 本研究在 2008 年雨季期间,共采集 5 场降雨的屋面径流样品,并同时记录了降雨强度、降雨量等参数,各次降雨特征见表 2. 径流样品分析了颗粒相和溶解相 PAHs 的浓度,并测定 pH、电导率、SS、TOC 等辅助参数.

表 2 各次降雨的特征参数
Table 2 Characteristics of the monitored storm events

日期 (年-月-日)	降雨强度 /mm·h ⁻¹	总降雨量 /mm	降雨历时 /h	雨前晴天数 /d
2008-05-03	5.16	12.03	2.33	12
2008-06-27	1.28	2.14	1.67	1
2008-07-08	10.72	14.47	1.35	4
2008-07-31	8.42	12.72	1.51	14
2008-09-16	4.82	4.34	0.90	6

1.2 样品前处理

屋面径流样品采集后立即送到实验室进行处

理. 用预先灼烧并已称重的玻璃纤维滤膜(450℃灼烧 4 h),在蠕动泵过滤装置(Millipore,美国)中进行过滤. 滤液用 1 L 棕色玻璃瓶收集后进行固相萃取;滤膜用铝箔包好后放入冷干仪中干燥 72 h,再转移到干燥器中恒重后称重.

1.3 PAHs 的分析测定

溶解相 PAHs 用固相萃取的方法提取. 将固相萃取柱连接到真空装置上,用 10 mL 二氯甲烷进行净化后,用 6 mL 甲醇分 3 次进行活化,待大部分甲醇流出后,用超纯水淋洗. 滤出液完成固相萃取后,用 6 mL 二氯甲烷分 3 次洗脱萃取柱,洗脱液经无水硫酸钠(经 650℃ 的马弗炉灼烧,并用二氯甲烷淋洗净化)脱水后转移至干净干燥的平底烧瓶中,经旋转蒸发仪浓缩到 1 mL,后转移至 GC-MS 样品瓶中.

颗粒相 PAHs 用索氏提取的方法进行提取. 冷干后的滤膜与无水硫酸钠一起装入经过提取净化的滤纸(二氯甲烷 50℃ 提取 24 h)进行索氏提取(100 mL 二氯甲烷作为溶剂,50℃ 下提取时间 16 h). 提取液经浓缩并换溶剂(换成正己烷)后用硅胶/氧化铝复合层析柱净化(硅胶、氧化铝均在 450℃ 下灼烧 4 h,并在 130℃ 的烘箱中活化 16 h). 经净化的收集液旋蒸浓缩至 1 mL 后,转移至 GC-MS 样品瓶中.

用 GC-MS(Agilent GC 6890/5973N MSD)测定 16 种 USEPA 优控 PAHs:萘(NAP,2 环)、芴(ACY,2 环)、二氢芴(ACE,2 环)、芴(FLO,2 环)、菲(PHE,3 环)、蒽(ANT,3 环)、荧蒽(FLA,3 环)、芘(PYR,4 环)、苯并[a]蒽(BaA,4 环)、蒽(CHR,4 环)、苯并[b]蒽(BbF,4 环)、苯并[k]荧蒽(BkF,4 环)、苯并[a]芘(BaP,5 环)、二苯并[ah]蒽(DahA,5 环)、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP,5 环)、苯并[ghi]芘(BghiP,6 环). 样品上 GC-MS 测试前加入内标物质 2-氟联苯和氘代三联苯,用内标法定量分析样品中 PAHs 的浓度.

1.4 质量控制

在样品前处理前加入氘代多环芳烃:萘-D₈、二氢芴-D₁₀、菲-D₁₀、蒽-D₁₂ 和蒽-D₁₂ 作为回收率指示物. 溶解相 PAHs 的回收率为 66.3% ~ 79.0%,颗粒相 PAHs 的回收率为 64.4% ~ 84.8%.

2 结果与讨论

2.1 初期冲刷效应的判定

Gupta 等^[22]将初期冲刷效应定义为一场降雨事件中,初期形成的径流中污染物的浓度明显高于后期径流的现象. Lee 等^[23]使用标准化无量纲的污染

物质量分数和径流体积分数描述初期冲刷效应:

$$L_p = m(t)/M \quad (1)$$

$$F = v(t)/V \quad (2)$$

式中, L_p 为时间 t 时径流已携带的污染物量占整个事件污染物总量的比例; F 为时间 t 时已产生的径流体积占整个事件径流总体积的比例。

通常使用初期冲刷比值 FF_n 来定量描述初期冲刷的特征:

$$FF_n = PEMC/EMC = L_p/F \quad (3)$$

式中, n 表示时间 t 时已生成径流体积占总径流体积的比例为 $n\%$; EMC 和 $PEMC$ 分别为径流特征参数次径流平均浓度和部分径流平均浓度^[8]。

不同研究中对于初期冲刷现象的判定存在差异,常用的判定标准有如下3种:① $L_p > F$ ^[23],在 L_p - F 坐标系中作 L_p 曲线,曲线位于对角线之上,降雨过程中的任何时刻 $L_p > F$,则表示 $PEMC > EMC$,存在初期冲刷效应;② $L_p \geq 80\%$,且 $F \leq 30\%$ ^[3],初期30%的径流体积携带了80%以上的污染物;③ $L_p \geq 50\%$,且 $F \leq 25\%$ ^[24],初期25%的径流体积携带了50%以上的污染物.按照定义式(3)计算 FF_n ,则标准①、②和③分别等价于 $FF_n > 1$ 、 $FF_{30} \geq 2.7$ 和 $FF_{25} \geq 2.0$ 。

目前文献中比较初期冲刷的强度通常有2种方法:①拟合经验公式 $L_p = F^b$, b 为初期冲刷系数,反映 L_p - F 曲线与对角线的偏离和初期冲刷的强度^[3,9,25];②计算 FF_n ,通过特定的 FF_n 值(人为规定 n)比较初期冲刷强弱^[26].在真实条件下,一场降雨事件中降雨量、降雨强度等参数都在不断变化,使得 L_p - F 曲线很难进行较好的幂函数拟合,因此,难以用初期冲刷系数 b 来衡量非典型降雨事件初期冲刷的强度.用 FF_n 比较不同降雨事件的初期冲刷强度,判定结果跟预先选定的 n 值有很大关系,一般适用于 L_p - F 曲线形状差别不大的情况,当 L_p - F 曲线差异较大时,特别是出现明显初期冲刷时的径流体积比小于所选定的 n ,或者在径流体积比 n 之后才出现明显冲刷效应的情况下, FF_n 值都无法准确描述冲刷特征.本研究中提出用改进的初期冲刷比值 $FF_{n-\max}$,用来衡量初期冲刷的强度,其中 n 为 L_p - F 曲线与对角线偏离最大,即对应曲线斜率为1时刻的径流体积比, $FF_{n-\max}$ 值为此时的 L_p/F 。

2.2 初期冲刷效应的存现

图1为3种屋面材料的屋面径流中总PAHs、颗粒相PAHs和溶解相PAHs的冲刷曲线,横坐标为无量纲的累积径流体积分数 $v(t)/V$,纵坐标为无量纲的累积PAHs污染质量分数 $m(t)/M$ 。

由图1可见,5场降雨事件中,总PAHs和颗粒相PAHs的冲刷特征基本一致, L_p - F 曲线均位于对角线之上,而溶解相PAHs的 L_p - F 曲线则与对角线偏离很小.由初期冲刷效应的判定标准①可知,总PAHs和颗粒相PAHs存在显著的初期冲刷效应,而溶解相PAHs则不存在显著初期冲刷效应.但傅大放等^[26]对路面径流中Cd和Zn等重金属的研究发现溶解相的重金属也存在明显的初期冲刷效应.由此可见,不同污染物的物理化学性质不同,径流冲刷特征也存在差异,PAHs的水溶性差,径流形成后并不会显著增加溶解相的PAHs,因此冲刷特征不明显。

由总PAHs的冲刷曲线可见,瓷砖屋面的冲刷曲线偏离对角线最明显,而且相对于对角线基本呈单峰型;水泥屋面的冲刷曲线的偏离程度居中,且曲线斜率在较长一段径流体积内比较稳定,即PAHs浓度在这部分径流体积内基本保持不变;沥青油毡屋面的冲刷曲线相对于对角线的偏离最不明显,降雨事件06-27冲刷曲线甚至低于对角线,即没有发生初期冲刷.因此可以定性判断3种屋面径流中总PAHs发生初期冲刷效应的显著程度顺序为:瓷砖屋面 > 水泥屋面 > 沥青油毡屋面.同样分别对颗粒相和溶解相的PAHs各环组分做 L_p - F 曲线,分析初期冲刷效应,发现PAHs低环组分和高环组分的冲刷曲线不存在明显差异,且与 $\sum$ PAHs基本一致。

计算3个采样点样品中总PAHs的初期冲刷比值, FF_{25} 和 FF_{30} 的范围分别是0.6~2.4和0.6~2.1.根据判定标准②和③判定总PAHs初期冲刷效应的存现,结果表明,仅在降雨事件06-27中的水泥屋面径流中总PAHs的初期冲刷比值 FF_{25} 满足标准② $FF_{25} \geq 2$ 的条件,其它屋面类型以及其他降雨事件的屋面径流中总PAHs的初期冲刷比值 FF_{25} 和 FF_{30} 均未满足标准②和标准③。

2.3 初期冲刷的显著程度

本研究通过3个采样点径流样品中总PAHs的初期冲刷比值 FF_{25} 、 FF_{30} 和 $FF_{n-\max}$,比较不同类型屋面径流之间PAHs初期冲刷的强度.图2为3个采样点屋面径流样品中各环PAHs的初期冲刷比值 FF_{25} 、 FF_{30} 和 $FF_{n-\max}$ 的箱图,更为直观地展示了不同材料的屋面径流满足初期冲刷标准②和③的情况。

对不同材料屋面径流的初期冲刷比值进行统计检验和大小比较发现,用 FF_{25} 和 FF_{30} 判断各类屋面径流中总PAHs发生初期冲刷的强弱结果为:瓷砖

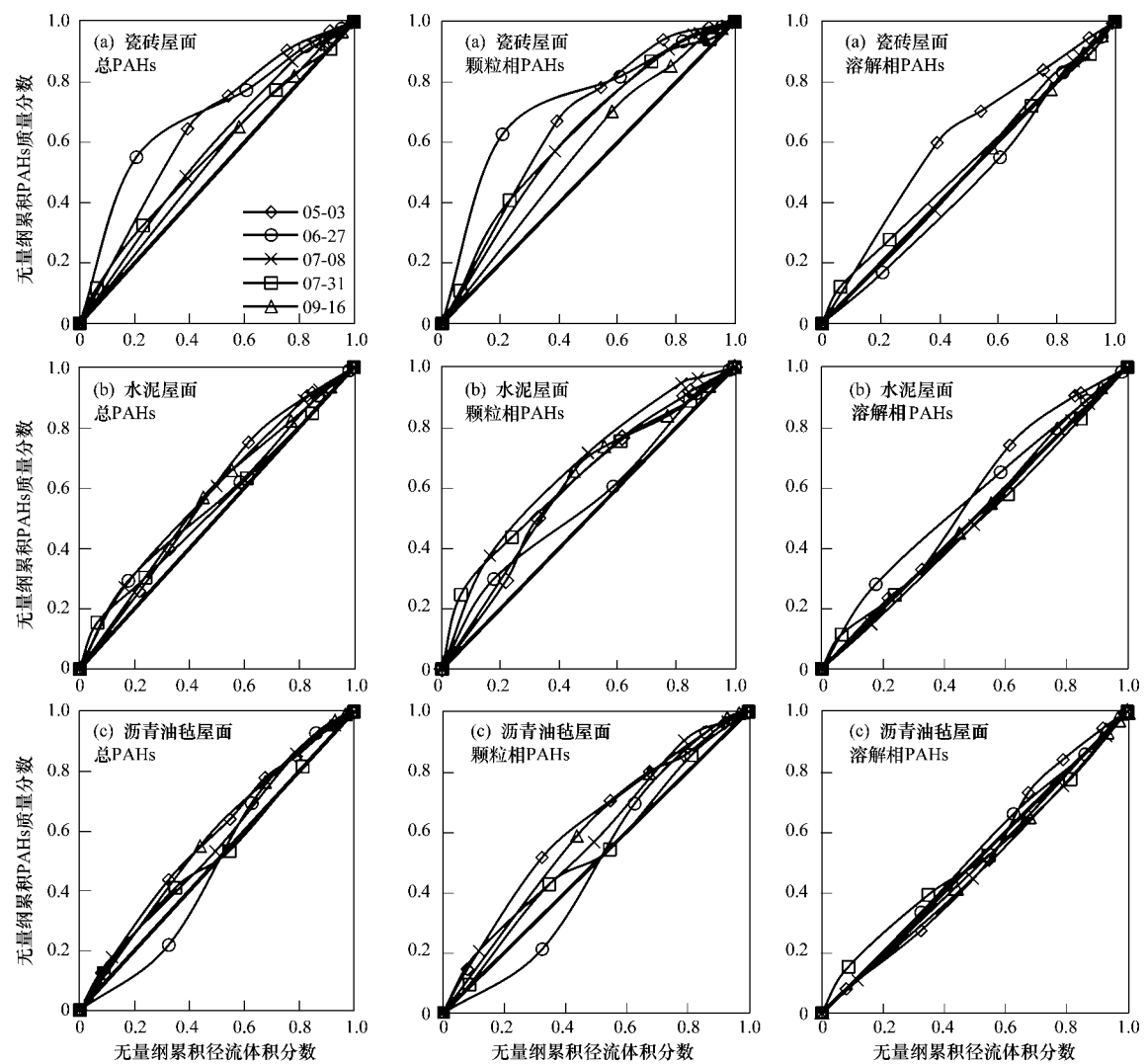


图 1 PAHs 无量纲累积污染负荷分数-径流体积分数曲线(L_p - F 曲线)
Fig. 1 Relationships between dimensionless normalized cumulative mass of PAHs and runoff volume

屋面 > 水泥屋面 > 沥青油毡屋面 ($P < 0.05$); 而用 $FF_{n-\text{Max}}$ 的判断结果为: 瓷砖屋面、水泥屋面 > 沥青油毡屋面 ($P < 0.05$), 瓷砖屋面与水泥屋面之间无显著差异 ($P > 0.05$)。

在水泥屋面和油毡屋面径流中, PAHs 的各环组分存在许多非典型初期冲刷的情况, 图 3 为本研究中最具代表性的 4 条非典型冲刷曲线。由图 3 可见, 这类降雨事件中, 污染物在 20% 径流体积分数之前就发生了明显的初期冲刷效应, 如果仍用 FF_{25} 或 FF_{30} 比较其初期冲刷效应的强弱就会出现明显的偏差, 而用 $FF_{n-\text{Max}}$ 比较则相对更准确。研究中瓷砖屋面径流的冲刷曲线较为典型, 这种情况下的 $FF_{n-\text{Max}}$ 则与 FF_{25} 和 FF_{30} 差别不大。实际屋面径流的冲刷曲线经常出现非典型的情况, 因此使用 $FF_{n-\text{Max}}$ 评价初期冲刷强度会更准确。

屋面径流中污染物的迁移与悬浮颗粒物 (SS) 有密不可分的联系, 研究 SS 的初期冲刷有助于了解 PAHs 的迁移特征。由图 4 不同类型屋面径流中 SS 的冲刷曲线可见, 瓷砖屋面、水泥屋面和沥青油毡屋面径流对悬浮物的冲刷能力依次降低, 因此在径流形成后沥青油毡屋面需要更长的时间或者更大的径流量去释放所积累的污染物质, 径流中的污染负荷变化也就相对缓慢, 导致其初期冲刷的显著程度最低, 从而可以定性解释不同材料的屋面径流中 PAHs 初期冲刷强度的差别。

对颗粒相 PAHs 与颗粒物 SS 的冲刷比值进行统计检验, 结果表明: 瓷砖屋面径流中 SS 的 3 种冲刷比值均显著大于颗粒相 PAHs ($P < 0.05$), 而水泥屋面、油毡屋面径流中的 SS 和颗粒相 PAHs 的冲刷比值均无显著差异 ($P > 0.05$)。从动力学角度看, 径

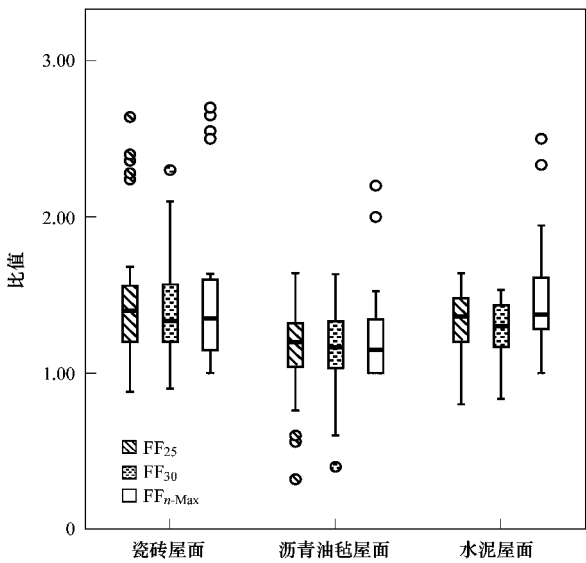


图 2 初期冲刷比值 FF 的箱图

Fig. 2 Box distribution chart for FF_{25} , FF_{30} and FF_{n-Max}

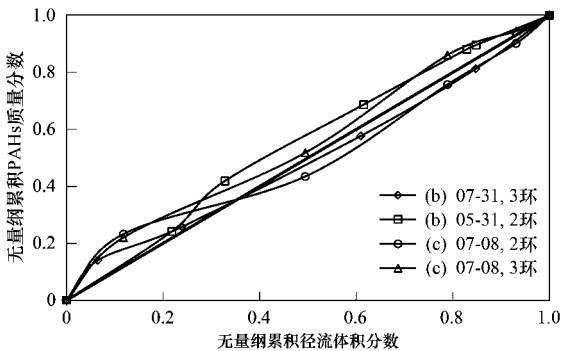


图 3 非典型初期冲刷曲线

Fig. 3 Atypical curves of first flush phenomenon

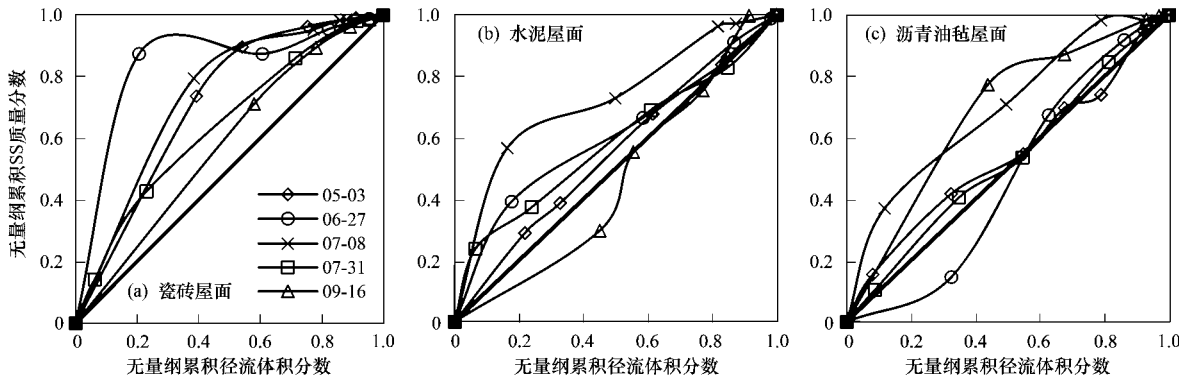


图 4 悬浮物无量纲累积污染负荷分数-径流体积分数曲线 (L_p - F 曲线)

Fig. 4 Relationships between dimensionless normalized cumulative mass and volume of SS

图 6 为 3 个采样点降雨事件 06-27 和 07-31 的区间径流量的变化曲线. 降雨事件 06-27 的径流量整体较小, 曲线 a-06-27、b-06-27 和 c-06-27 差别不

流形成后, 颗粒物粒径与屋面摩擦力是启动冲刷的重要控制条件之一, 粒径越小的颗粒会首先被冲刷进入屋面径流中, 而摩擦力越小的屋面颗粒物也更容易被冲刷. 有研究表明积尘中细颗粒质量所占的比例很小, 但 PAHs 的累积量所占比例最高^[21]. 瓷砖屋面与水泥屋面和油毡屋面相比, 摩擦力更小, 因此在相同的降雨条件下, 会有粒径更大的颗粒物进入屋面径流, 从而表现出颗粒物比颗粒相 PAHs 更强的初期冲刷效应. 由于一部分质量较大但 PAHs 含量较少的颗粒未被冲刷进入后 2 种屋面径流中, 其颗粒物和颗粒相 PAHs 的冲刷强度之间未出现显著差异.

2.4 二次冲刷和末期冲刷

在降雨事件 06-27 中, 沥青油毡屋面径流样品中的颗粒相 PAHs 污染负荷在径流中后期迅速上升, 冲刷曲线在初期处于对角线以下, 而在中后期则延伸至对角线以上, 此时屋面径流中的颗粒相 PAHs 污染负荷远高于其他阶段, 出现末期冲刷现象; 而在降雨事件 07-31 中, 颗粒相 PAHs 的污染负荷在初期和中后期均 2 次迅速上升, 出现二次冲刷现象. 图 5 为 06-27 和 07-31 这 2 次降雨事件中沥青油毡屋面径流颗粒相 PAHs 的末期冲刷和二次冲刷曲线. 前人对城市径流中其他类型污染物的研究中也发现了二次冲刷^[26,28]和末期冲刷^[27]的现象. 但本研究中, 溶解相 PAHs 以及瓷砖屋面和水泥屋面径流中的颗粒相 PAHs 基本不存在类似现象, 这也反映了不同类型的屋面材料对污染物径流冲刷特征的影响.

大, 但是由图 1 可知, 在同样小径流量的条件下, 瓷砖屋面和水泥屋面径流均出现了明显的初期冲刷效应, 而沥青油毡屋面径流则出现末期冲刷现象. 这是

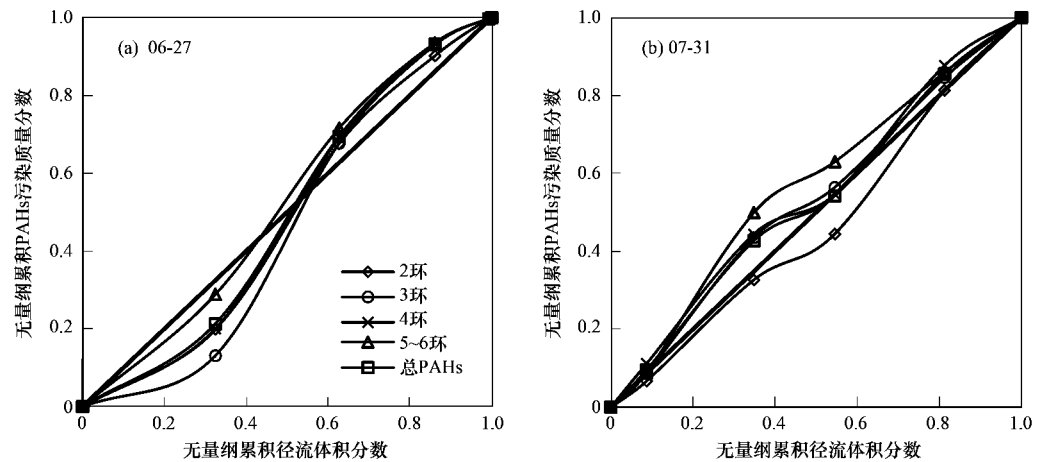


图 5 末期冲刷与二次冲刷曲线
Fig. 5 End flush and the second flush curves

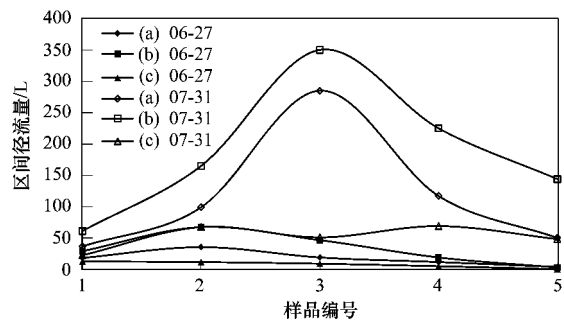


图 6 降雨事件 06-27 和 07-31 的区间径流量
Fig. 6 Interval volume for 06-27 and 07-31 storm event

由于沥青油毡屋面本身对污染物的固定能力更强,初期较小的径流量很难使颗粒相的 PAHs 脱离屋面材料的吸附进入到屋面径流中,而随着冲刷过程的不断进行,颗粒物在屋面的附着能力会下降,污染物进入径流的过程不断加速,从而使得径流中的污染负荷迅速上升,出现末期冲刷现象.由图 6 中 07-31 事件 3 个采样点的比较可见,油毡屋面在本次降雨中期,区间径流量出现明显的先下降后上升,

污染物的冲刷能力必然也会同样先下降后上升,当雨量对污染物冲刷的影响大于对径流体积的影响时,雨量减小则污染物浓度减小,雨量增大则污染物浓度增大,从而出现二次冲刷现象.后期冲刷与二次冲刷对于污染物冲刷特征的认识和污染物控制具有重要意义,尚需进一步研究.

2.5 初期冲刷效应的影响因素

屋面径流的初期冲刷效应的特征反映了雨前屋面污染物质积累、降雨时的大气冲刷以及径流形成后污染物质在屋面冲刷的综合效应.在车流量以及大气沉降等因素基本稳定的情况下,雨前晴天数反映屋面污染物的积累特征.为研究各降雨特征参数对屋面径流中 PAHs 初期冲刷效应的影响,本研究对各初期冲刷比值与各场降雨时间的气象特征参数做相关分析,结果见表 3.由表 3 可见,总 PAHs 的冲刷比值与各气象特征参数之间均不存在显著的相关性,这与前人对于重金属等其他种类污染物的研究结果相似^[2,3,27].

降雨强度直接反映径流对屋面颗粒物的冲刷能

表 3 总 PAHs 的 FF_{25} 、 FF_{30} 和 FF_{n-Max} 与降雨特征的相关系数及相伴概率¹⁾

项目	FF_{25}			FF_{30}			FF_{n-Max}		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
降雨强度 /mm·h ⁻¹	-0.692 (0.196)	-0.724 (0.166)	-0.727 (0.164)	-0.146 (0.815)	-0.040 (0.948)	0.553 (0.519)	0.504 (0.334)	0.143 (0.387)	(0.819)
降雨总量 /mm	-0.514 (0.375)	-0.497 (0.395)	-0.588 (0.297)	-0.089 (0.887)	0.124 (0.842)	0.395 (0.511)	0.640 (0.245)	0.608 (0.276)	0.403 (0.502)
降雨历时 /h	0.427 (0.473)	0.521 (0.368)	0.338 (0.578)	0.265 (0.666)	0.431 (0.469)	0.020 (0.974)	0.096 (0.878)	0.127 (0.839)	0.400 (0.505)
雨前晴天 数/h	-0.462 (0.433)	-0.423 (0.478)	-0.470 (0.424)	-0.735 (0.157)	-0.429 (0.471)	0.493 (0.398)	0.693 (0.195)	0.687 (0.200)	0.839 (0.076)

1) 括号内为相伴概率

力,又因为径流中的 PAHs 以颗粒相为主,所以,在污染物累积量一定、降雨总量足够的条件下,降雨强度太小则无法冲刷足够的 PAHs 而不足以发生初期冲刷,而降雨强度足够启动初期冲刷后,降雨强度越大则初期冲刷越强,但是在现实条件下,降雨强度并不会保持不变.降雨总量和降雨时间也同样不同程度地影响初期冲刷的强度.结合图 1 和降雨强度曲线图 7 可见,降雨事件 05-03 虽然降雨量最小,但整场降雨均匀,前期未出现降雨峰,在径流量较小的情况下含大量 PAHs 的细颗粒被冲刷,而后期相当体积的径流只能冲刷较少的 PAHs 而出现最明显的初期冲刷效应.降雨事件 05-03、07-08 与 07-31 的降雨特征类似,但是 05-03 的初期冲刷更为明显.3 场降雨均在降雨 15~35 min 出现降雨峰,可以认为 3 场降雨在初期冲刷了相同比例的 PAHs,但是由于 05-03 降雨峰较小,初期径流体积所占比例小,从而导致了更明显的初期冲刷效应.降雨事件 09-16 在降雨后立刻出现明显的降雨峰,虽然很大比例的 PAHs 在这段时间被冲刷,但是由于后期的降雨强度很小,前期所占的径流体积也很大,PAHs 浓度与后期差别并不大,从而导致这场降雨的初期冲刷效应最弱.雨前晴天数直接反应了屋面 PAHs 的累积量,在降雨强度和总量一定的条件下,PAHs 累积量越大则冲刷相同比例 PAHs 所需要的径流体积越大,初期冲刷越弱.可见初期冲刷现象的发生并不单独取决于某个气象特征,而是受到降雨强度的变化、降雨峰出现的时间和大小、降雨持续时间、雨前晴天数等多种因素的共同影响.

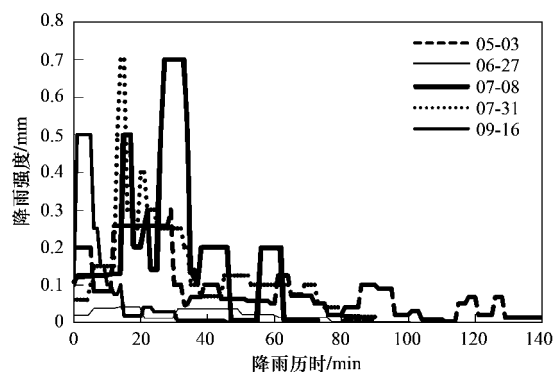


图 7 降雨强度曲线

Fig. 7 Rain intensity curve

3 结论

(1) 瓷砖、水泥和沥青油毡屋面径流中,总 PAHs 和颗粒相 PAHs 均存在明显的初期冲刷效应,

而溶解相 PAHs 则基本不存在初期冲刷效应.

(2) 使用新定义的冲刷比值 FF_{n-Max} 判定 3 种屋面类型的径流中 PAHs 发生初期冲刷效应的显著程度顺序为:瓷砖屋面、水泥屋面 > 沥青油毡屋面,瓷砖屋面与水泥屋面无显著差异; PAHs 低环组分与高环组分的冲刷特征无明显差异.

(3) 3 种屋面径流中总 PAHs 的初期冲刷效应与各单一气象特征参数之间均无显著的相关性.初期冲刷现象的发生并不单独取决于某个气象特征,而是受到降雨强度的变化、降雨峰出现的时间和大小、降雨持续时间、雨前晴天数等多种因素的共同影响.

(4) 沥青油毡屋面径流的颗粒相 PAHs 出现了末期冲刷和二次冲刷的现象,而瓷砖屋面和水泥屋面径流中的颗粒相 PAHs 没有发生类似现象,反映了不同类型的屋面材料径流对污染物冲刷特征的影响不同.

参考文献:

- [1] Chang M, McBroom M W, Beasley R S. Roofing as a source of non-point water pollution [J]. *Journal of Environmental Management*, 2004, **73**(4): 307-315.
- [2] Deletic A. The first flush load of urban surface runoff [J]. *Water Research*, 1998, **32**(8): 2462-2470.
- [3] Bertrand-Krajewski J L, Chebbo G, Saget A. Distribution of pollutant mass vs volume in storm water discharges and the first flush phenomenon [J]. *Water Research*, 1998, **32**(8): 2341-2356.
- [4] Lee B C, Matsui S, Shimizu Y, *et al.* Characterizations of the first flush in stormwater runoff from an urban roadway [J]. *Environmental Technology*, 2005, **26**(7): 773-782.
- [5] Barco J, Papiri S, Stenstrom M K. First flush in a combined sewer system [J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(5): 827-833.
- [6] Berndtsson J C, Bengtsson L, Jinno K. First flush effect from vegetated roofs during simulated rain events [J]. *Hydrology Research*, 2008, **39**(3): 171-179.
- [7] Forster J. Variability of roof runoff quality [J]. *Water Science and Technology*, 1999, **39**(5): 137-144.
- [8] Schriewer A, Horn H, Helmreich B. Time focused measurements of roof runoff quality [J]. *Corrosion Science*, 2008, **50**(2): 384-391.
- [9] Athanasiadis K, Horn H, Helmreich B. A field study on the first flush effect of copper roof runoff [J]. *Corrosion Science*, 2010, **52**(1): 21-29.
- [10] Bach P M, McCarthy D T, Deletic A. Redefining the stormwater first flush phenomenon [J]. *Water Research*, 2010, **44**(8): 2487-2498.
- [11] Soller J, Stephenson J, Olivieri K, *et al.* Evaluation of seasonal scale first flush pollutant loading and implications for urban runoff management [J]. *Journal of Environmental Management*, 2005,

- 76(4): 309-318.
- [12] Lee H, Lau S L, Kayhanian M, *et al.* Seasonal first flush phenomenon of urban stormwater discharges [J]. *Water Research*, 2004, **38**(19): 4153-4163.
- [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] 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.
- [15] 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): 47-51.
- [16] Nie F H, Li T, Yao H F, *et al.* Characterization of suspended solids and particle-bound heavy metals in a first flush of highway runoff [J]. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 2008, **9**(11): 1567-1575.
- [17] Li L Q, Yin C Q, He Q C, *et al.* First flush of storm runoff pollution from an urban catchment in China [J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2007, **19**(3): 295-299.
- [18] Wang B, Li T. Theoretical relationships between first flush of roof runoff and influencing factors [J]. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 2009, **10**(5): 746-757.
- [19] 王和意, 刘敏, 刘华林, 等. 城市降雨屋面径流污染分析和管控[J]. *长江流域资源与环境*, 2005, **14**(3): 367-371.
- [20] Aryal R K, Furumai H, Nakajima F, *et al.* Characteristics of particle-associated PAHs in a first flush of a highway runoff [J]. *Water Science and Technology*, 2006, **53**(2): 245-251.
- [21] 张巍, 张树才, 岳大攀, 等. 北京城市道路地表径流中 PAHs 的污染特征研究[J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(1): 160-167.
- [22] Gupta K, Saul A J. Specific relationships for the first flush load in combined sewer flows [J]. *Water Research*, 1996, **30**(5): 1244-1252.
- [23] Lee J H, Bang K W, Ketchum L H, *et al.* First flush analysis of urban storm runoff [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, **293**(3): 163-175.
- [24] Vorreiter L, Hickey C. Incidence of the first flush phenomenon in catchments of the Sydney region [M]. Australia: National Conference Publication-Institution of Engineers, 1994. 359-364.
- [25] Saget A, Chebbo G, Bertrand-Krajewski J L. The first flush in sewer systems [J]. *Water Science and Technology*, 1996, **33**(9): 101-108.
- [26] 傅大放, 石峻青, 李贺. 高速公路雨水径流重金属污染初期效应[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(8): 1672-1677.
- [27] McCarthy D T. The first flush of *E. coli* in urban storm water runoff [J]. *Water Science and Technology*, 2009, **60**(11): 2749-2757.
- [28] Flint K R, Davis A P. Pollutant mass flushing characterization of highway stormwater runoff from an ultra-urban area [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2007, **133**(6): 616-626.