

百年一遇大旱后城区降雨径流中重金属与悬浮物相关性分析

莫文锐^{1,2}, 田森林¹, 黄建洪^{1,2}, 杨宗慧³, 虢清伟², 许振成²

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广东 广州 510655; 3. 云南省环境科学研究院, 云南 昆明 650034)

摘要: 为了探讨2009年入秋至2010年春, 西南百年一遇大旱后城市降雨径流中重金属污染特性, 对昆明市交通干道路面及路旁一处混凝土屋面的3次降雨径流进行了监测, 研究了城区降雨径流中Cu、Zn、Cd、Pb、Fe、Mn、Cr的变化过程, 分析了不同重金属之间、重金属与悬浮物(SS)之间的相关性。3次降雨径流中重金属质量浓度随降雨呈不同程度下降。大旱后的首次降雨径流重金属污染最严重, 次日的降雨径流重金属污染最轻。降雨径流中各重金属均与SS在含量上明显相关, 径流中的重金属主要以吸附在SS上的不溶态存在。屋面与路面径流中的大多数重金属具有良好的同源性。

关键词: 重金属; 悬浮物; 水质; 降雨径流; 百年一遇大旱; 昆明

中图分类号: X502

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2012)02-0018-05

Correlations Analysis among Heavy Metals and Suspended Solids in Precipitation Runoff of Urban Area after the Once-in-a-century Drought

MO Wen-rui^{1,2}, TIAN Sen-lin¹, HUANG Jian-hong^{1,2}, YANG Zong-hui³, GUO Qing-wei², XU Zhen-cheng²

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650500, China; 2. South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou, Guangdong 510655, China; 3. Yunnan Institute of Environmental Science, Kunming, Yunnan 650034, China)

Abstract: To probe into heavy metal pollution characteristics of urban precipitation runoff after the once-in-a-century drought in Southwest China from the autumn of 2009 to the spring of 2010, the process variation of Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Mn and Cr in urban precipitation runoff in Kunming had been analyzed according to correlations among the heavy metals and suspended solids in precipitation runoff. It was found that the concentrations of heavy metals in the three precipitation runoff processes decreased with the rainfall time. The top pollution of heavy metals happened in the first runoff and the light pollution on the next day. There were significant correlations between each heavy metal and suspended solids in the runoff. The heavy metals were adsorbed on suspension solids and existed in insoluble forms. The heavy metals in runoff on roof and road surface came obviously from a same source.

Key words: Heavy metal; Suspended solids; Water quality; Rainfall runoff; Once-in-a-century drought; Kunming

悬浮物(SS)和重金属等城市面源污染主要来自降雨对城市下垫面的冲刷^[1]。从2009年入秋至2010年春, 我国西南地区发生了百年一遇的3季连续的特大旱灾, 严重影响了灾区人民的生活, 造成了巨大经济损失。现探讨城市长期干旱后降雨径流重金属污染的影响, 为保护城市生态环境提供科学依据^[2-8]。

1 研究方法

1.1 采样

收稿日期: 2011-07-17; 修订日期: 2012-02-23

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目(2009ZX07102-003-4)

作者简介: 莫文锐(1987—), 男, 广东湛江人, 硕士研究生, 从事污染控制化学的研究。

采样点设在昆明市学府路 路面点位于主干道旁一个雨水口,屋面点在路旁一幢 6 层平顶建筑混凝土屋面,采样点汇水分别为 511.5 m² 和 85.5 m²。降雨特征记录见表 1。

表 1 2011 年 3 场降雨特征

Table 1 The characteristics of three rainfalls in 2011

降雨日期	次降雨量 <i>h</i> /mm	降雨历时 <i>t</i> /h	平均雨强 <i>I</i> /(mm·h ⁻¹)
3 月 27 日	9.2	1.93	4.77
3 月 28 日	11.6	1.40	8.29
4 月 22 日	6.2	1.33	4.64

为观测降雨期间径流中污染物的含量变化情况,采样时间定为产流后 30 min 内,根据降雨强度大小,每隔 5 min ~ 20 min 采 1 个样;产流后 30 min

~ 60 min 内,每隔 15 min ~ 30 min 采 1 个样;60 min 以后,每隔 30 min ~ 60 min 采 1 个样。

1.2 样品分析方法

径流样品及时送至实验室进行分析。按照标准方法^[9]消解水样,采用火焰原子吸收光谱法(美国热电公司,SOLAAR M6 型原子吸收光谱仪)分析测定样品中的 Cu、Zn、Cd、Pb、Fe、Mn 和 Cr 的质量浓度,测出的可溶性重金属与 SS 中重金属之和为金属总含量。SS 经过 0.45 μm 滤膜过滤,滤膜于 103 ℃ ~ 105 ℃ 烘干称重。

2 结果与讨论

2.1 降雨径流中重金属污染的时间变化

3 场降雨污染物含量随时间的变化见图 1。

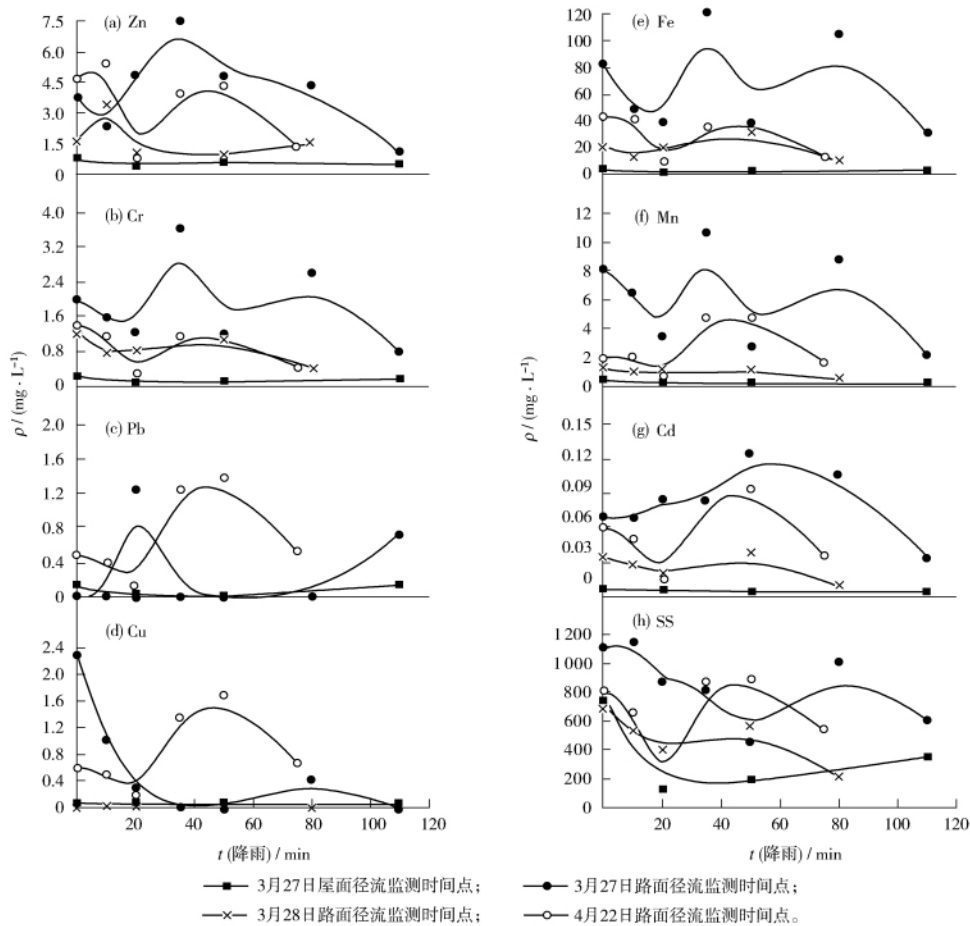


图 1 屋面与路面径流重金属质量浓度随降雨时间变化

Fig. 1 Concentration change of heavy metals in roof runoff and road runoff during the rainfalls

除首次路面径流中 Pb 质量浓度呈现出轻度上升外,其他重金属质量浓度总体上均随降雨时间表现出不同程度下降,这主要与城市地表不同重金属理化性质、污染物长期累积、降雨强度变化等有关。

总体上大旱后第一场降雨形成的屋面与路面径流重金属污染最严重,次日屋面与路面径流重金属污染较轻,这是因为降雨间隔时间越长,城市下垫面污染物累积越多,降雨产生的径流污染就越严重。以 Cr 为例,3月27日屋面径流中 Cr 质量浓度约为3月28日的2.8倍,3月27日路面径流中 Cr

质量浓度约为3月28日的1.8倍,约为4月22日的1.6倍。

2.2 降雨径流中重金属与 SS 相关性分析

分析径流中 SS 与重金属的相关性,有助于弄清重金属在径流中的赋存状态并预测颗粒态污染物浓度,从而为合理制定径流污染控制措施和开发有效的污染治理技术提供依据。

对图1的各种重金属与 SS 的数据进行相关性分析,不同重金属与 SS 之间有不同程度的相关性,见表2。

表2 降雨全程径流重金属与 SS 的相关性

Table 2 Correlation between SS and detected heavy metal in the roof and road runoff

下垫面类型	水质参数 x	水质参数 y	回归方程	R^2 值
屋面	SS	Cu	$y = 2.0 \times 10^{-5}x + 0.053\ 0$	0.311\ 1
	SS	Zn	$y = 6.0 \times 10^{-4}x + 0.346\ 5$	0.680\ 7
	SS	Cd	$y = 3.0 \times 10^{-7}x + 0.004\ 4$	0.423\ 5
	SS	Pb	$y = 2.0 \times 10^{-4}x + 0.023\ 3$	0.671\ 7
	SS	Fe	$y = 3.1 \times 10^{-3}x + 1.521$	0.711\ 1
	SS	Mn	$y = 4.0 \times 10^{-4}x + 0.080\ 2$	0.885\ 7
	SS	Cr	$y = 2.0 \times 10^{-4}x + 0.072\ 2$	0.945\ 8
路面	SS	Cu	$y = 1.2 \times 10^{-3}x - 0.150\ 0$	0.252\ 1
	SS	Zn	$y = 3.4 \times 10^{-3}x + 0.855\ 2$	0.250\ 9
	SS	Cd	$y = 7.0 \times 10^{-5}x + 0.007\ 1$	0.398\ 7
	SS	Pb	$y = 1.4 \times 10^{-3}x - 0.163\ 1$	0.621\ 5
	SS	Fe	$y = 7.2 \times 10^{-2}x - 8.203$	0.430\ 7
	SS	Mn	$y = 8.1 \times 10^{-3}x - 2.019$	0.557\ 4
	SS	Cr	$y = 1.8 \times 10^{-3}x + 0.020\ 5$	0.424\ 1

屋面径流中 SS 与各重金属的相关系数 R^2 值在 0.311 1~0.945 8 之间,除 Cu、Cd 与 SS 之间为显著相关($0.50 \leq |R| < 0.80$)外,其他重金属与 SS 均为极显著相关($0.80 \leq |R| \leq 1.00$),Cr 与 SS 的相关性最大,其次是 Mn。

路面径流中 SS 与各重金属的 R^2 值在 0.250 9~0.621 5 之间,各重金属与 SS 均为显著相关,其中 Pb 与 SS 的相关性较显著,其次是 Mn,而 Cu 和 Zn 的较小,说明路面径流中的 SS 与重金属之间有明显的相互依存关系,径流中的重金属主要以颗粒吸附态存在,SS 是重金属吸附的载体,这与国内外研究的结果相似^[10-11]。

由表2还可见,总体上屋面全程径流各重金属与 SS 间相关性要明显大于路面径流,这主要路面监测采样过程中车辆频繁往来,使 SS 与重金属质

量浓度改变有关,从而降低了 SS 与重金属的相关性。

在最初 20 min 路面径流内,Cd、Fe、Mn、Cr 均与 SS 极显著相关, R^2 值为 0.766 0、0.711 0、0.710 3 和 0.909 0, $w(\text{Cd})/w(\text{SS})$ 、 $w(\text{Fe})/w(\text{SS})$ 、 $w(\text{Mn})/w(\text{SS})$ 、 $w(\text{Cr})/w(\text{SS})$ 平均值为 0.07 mg/g、57.6 mg/g、6.7 mg/g、1.5 mg/g。

路面全程径流的 Cd、Fe、Mn、Cr 与 SS 的相关性明显偏低,为显著相关, R^2 的值分别为 0.398 7、0.430 7、0.557 4 和 0.424 1, $w(\text{Cd})/w(\text{SS})$ 、 $w(\text{Fe})/w(\text{SS})$ 、 $w(\text{Mn})/w(\text{SS})$ 、 $w(\text{Cr})/w(\text{SS})$ 的平均值为 0.07 mg/g、72.4 mg/g、8.1 mg/g、1.8 mg/g,反映出全程径流单位质量颗粒物所释放的重金属较径流最初 20 min 略高,这与监测采样过程中频繁的车辆往来干扰及降雨过程中降雨强度的变化有

关,见图 2。

尾气排放、轮胎与刹车片磨损等使得往来车辆成为重要的路面径流重金属来源,车辆干扰导致路面径流中重金属含量的变化带有不确定性。

降雨强度大时产生的径流量增加,冲刷能量也增大,径流可以运移更多更大粒径 SS;降雨强度小时产生的径流流量小,冲刷能量也小,径流只能运移小粒径的 SS,而重金属在 SS 中的小颗粒含量高^[3,11],因此降雨强度的变化会在一定程度上影响径流中重金属含量的变化。

2.3 降雨径流中不同重金属之间的相关性分析

屋面与路面径流中的大多数重金属彼此之间具有良好的同源性,这与国内外其他同类研究的结果类似^[12-13]。总体上路面全程径流的各重金属之间的相关性要比屋面相应得强,这与城市地表重金属主要来源于汽车尾气排放、轮胎、刹车片和路面磨损等与交通活动相关的事物有关^[14]。

该研究分析了所有 3 次降雨全程径流中 Cu、Zn、Cd、Pb、Fe、Mn、Cr 7 种重金属质量浓度之间的相关性,其中降雨全程径流中具有高度相关性的水质参数见于表 3,具有显著相关性的水质参数见于表 4。

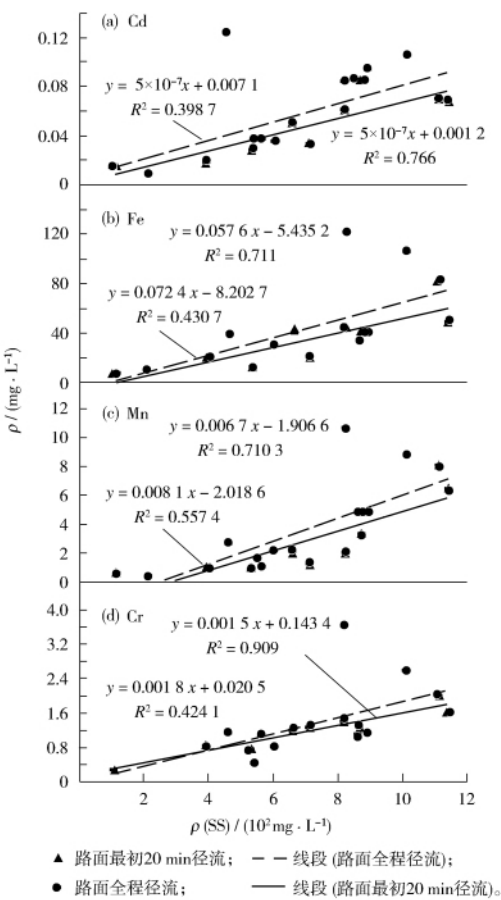


图 2 最初 20 min 及路面全程径流中重金属和 SS 的相关性

Fig. 2 Correlation between heavy metals in early 20 min or all rainfall road runoff and SS

表 3 降雨全程径流具有极显著相关性($0.80 \leq |R| \leq 1.00$)的水质参数

Table 3 Extremely significant correlation between two heavy metals in all rainfall of roof and road runoff

下垫面类型	水质参数 x	水质参数 y	回归方程	R ² 值
屋面	Cu	Zn	$y = 15.26x - 0.3262$	0.7122
	Zn	Mn	$y = 0.6176x - 0.1082$	0.8287
	Pb	Fe	$y = 16.98x + 1.1065$	0.9898
	Pb	Cr	$y = 1.040x + 0.0660$	0.8662
	Fe	Cr	$y = 0.0627x - 0.0103$	0.8729
	Mn	Cr	$y = 0.4396x + 0.0495$	0.7107
路面	Cd	Pb	$y = 14.48x - 0.0694$	0.8164
	Pb	Mn	$y = 3.102x + 0.3043$	0.9033
	Fe	Mn	$y = 0.0915x - 0.2893$	0.8745
	Fe	Cr	$y = 0.0248x + 0.2536$	0.9393
	Mn	Cr	$y = 0.2358x + 0.4560$	0.8107

表 4 降雨全程径流具有显著相关性(0.50≤|R|≤0.80)的水质参数

Table 4 Significant correlation between two heavy metals in the entire course of roof and road runoff

下垫面类型	水质参数 x	水质参数 y	回归方程	R^2 值
屋面	Cu	Fe	$y = 93.43x - 2.917\ 6$	0.539 4
	Cu	Mn	$y = 8.054x - 0.234\ 4$	0.296 5
	Cu	Cr	$y = 4.730x - 0.123\ 2$	0.337 8
	Zn	Pb	$y = 0.245\ 4x - 0.038\ 9$	0.508 0
	Zn	Fe	$y = 3.553x + 0.590\ 5$	0.454 5
	Zn	Cr	$y = 0.267\ 0x + 0.004\ 2$	0.569 5
	Cd	Mn	$y = 59.58x - 0.109\ 6$	0.375 8
	Cd	Cr	$y = 29.68x - 0.017\ 2$	0.342 9
	Pb	Mn	$y = 1.383x + 0.098\ 1$	0.393 4
	Fe	Mn	$y = 0.085\ 0x + 0.002\ 7$	0.436 0
路面	Cu	Pb	$y = 0.612\ 5x + 0.301\ 7$	0.473 1
	Zn	Cd	$y = 0.012\ 40x + 0.017\ 9$	0.526 7
	Zn	Fe	$y = 11.11x + 5.616$	0.478 5
	Zn	Mn	$y = 0.990\ 0x + 0.310\ 4$	0.396 7
	Zn	Cr	$y = 0.290\ 4x + 0.346\ 7$	0.497 8
	Cd	Fe	$y = 603.8x + 6.445$	0.411 4
	Cd	Mn	$y = 62.05x - 0.091\ 5$	0.453 9
	Cd	Cr	$y = 14.38x + 0.448\ 6$	0.355 7
	Pb	Fe	$y = 15.28x + 19.52$	0.280 1
	Pb	Cr	$y = 0.478\ 7x + 0.589\ 7$	0.293 8

3 结语

百年一遇大旱后首场降雨形成的径流重金属污染最严重,次日污染最轻。屋面与路面径流中各重金属均与径流中的 SS 存在明显相关性,径流中重金属主要以颗粒吸附态存在。屋面与路面径流中的大多数重金属彼此之间具有良好的同源性。

可设置调蓄池截留并沉降处理长期干旱后的首场降雨和平时降雨初期径流,将减缓重金属对污水处理厂的冲击,减轻对受纳水体的污染。

【参考文献】

[1] 张德刚,陈永川,汤利. 城郊地表水环境非点源污染分析及研究进展[J]. 环境监测管理与技术,2008,20(4): 18-23.

[2] US EPA. Results of the national urban runoff program [R]. Washington D C: US EPA,1983.

[3] SANSALONE J J, BUCHBERGER S G. Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water [J]. Journal of Environmental Engineering,1997,123(2): 134-143.

[4] GROMAIRE M C, GARNAUD S, SAAD M, et al. Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers [J]. Water Research,2001,35(2): 521-533.

[5] DEAN C M, SANSALONE J J, CARTLEDGE F K, et al. Influence of hydrology on rainfall-runoff metal element speciation [J]. Journal of Environmental Engineering,2005,131(4): 632-642.

[6] 王利,陈振楼,陈晓枫,等. 上海内环高架沿线灰尘重金属污染分析与评价[J]. 环境监测管理与技术,2009,21(5): 35-38.

[7] 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.

[8] 王小军. 应对西南旱灾的思考[J]. 中国水利,2010,61(7): 11-13.

[9] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社,2002.

[10] HAN Y H, LAU S L, KAYHANIAN M, et al. Correlation analysis among highway storm water pollutants and characteristics [J]. Water Science and Technology,2006,53(2): 235-243.

[11] 聂发辉,李田,王朔. 上海市公路雨水径流中重金属的形态及分布特征[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2009,36(3): 76-80.

[12] 甘华阳,卓慕宁,李定强,等. 公路路面径流重金属污染特征[J]. 城市环境与城市生态,2007,20(3): 34-37.

[13] VARRICA D, DONGARRA G, SABATINO G, et al. Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy [J]. Environmental Geology,2003,44(2): 222-230.

[14] KAYHANIAN M, SINGH A, SUVERKROPP C, et al. Impact of annual average daily traffic on highway runoff pollutant concentrations [J]. Journal of Environmental Engineering,2003,129(11): 975-990.