

寻找人类活动影响南明河的水化学 指纹: I. 空间变化

尹新雅^{1,2}, 陶发祥^{1*}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:城镇化和城市化通常是在河流流域内向前推进的, 这导致人类活动对河流的污染越来越严重。防治这类河流污染的主要措施是截污沟修建以实现污水、雨水分离。那么截污沟修建后的效能如何? 截污沟修建后中心城区水质如何变化? 是否真的好转? 为了回答这个问题, 我们于2008年10月、2009年1月、4月、7月对贵阳市南明河主城区河段的8个断面进行了4次采样, 获得了水温(T)、pH、电导(EC)、溶解氧(DO)、主要阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})和主要阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^-)含量的空间变化情况。相对于城区边缘, 主城区河段主要离子含量和电导显著性升高, 这种升高不是支流汇入的结果, 而是人类活动导致。这说明了3种可能性: 截污沟收集废水的不完全性、截污沟渗漏的可能性和非点源污染源存在的可能性。水化学分析提供了简单易行的评估截污沟效能的方法。

关键词:城市化; 水化学; 截污沟; 南明河

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2012)04-0517-07

城镇化和城市化是人类文明发展的最终趋势, 而市、镇建设通常是在一条或几条河流流域内向前推进。由于日常生活、商业和工业活动废水的排放, 过境城镇或城市的河流的水质不断恶化^[1,2]。水质恶化微观上表现为主要离子、有机质和重金属含量的升高, 宏观上则表现为以蓝藻暴发为征兆的富营养化和水生生态系统生物多样性程度的下降等^[3]。

地表水的污染还导致地下水水质的损害^[4-7]。生活废水通常富含含氮有机质, 这些含氮有机质是硝化作用的触发剂^[8]; 又由于喀斯特环境有数不清的管道连接地表、地下水系统, 给含氮有机质的硝化作用提供氧化环境; 而市政废水和河水中含有一定量的能完成硝化作用的硝化菌^[9,10]; 三者的共同作用通常使得喀斯特环境地下水硝酸盐含量很高。除了这些熟知的污染物外, 水体高含量的同日常生活密切相关的离子(如 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等)也会对地表-地下水系统、对生活其中的有机体、对人类健

康造成危害^[11,12]。

为了减轻城镇化、城市化对地表和地下水水质的危害, 污水拦截是实现雨水、污水分离时常用的措施。截获的污水要么进入污水处理厂处理后再排放, 要么避开市区河段而排入下游河段由河流自净作用处理。但截污沟的修建不能解决所有问题, 主要因为: ①截污沟不能100%地收集所有污水; ②由于城市地面为混凝土所覆盖, 来自于大气沉降和固体废弃物中的营养元素和重金属可以被城市径流直接带入河流中; ③像贵阳和重庆这类山城中, 没有被混凝土覆盖的土壤不断接受大气沉降, 在雨季, 这些土壤又成为污染物的源向河流释放其中聚集的污染物。因此, 非点源污染的危害程度在人口稠密的河段被进一步放大。

有鉴于此, 我们提供贵阳市南明河城区河段在实行截污分流后8个采样点4个季节水化学组成的空间变化情况。主要目的是查明截污后城区河段水

收稿日期: 2012-02-17; 改回日期: 2012-07-22

基金项目: 贵州省自然科学基金(黔科合J字[2009]2039)和国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07419-003)联合资助

第一作者简介: 尹新雅(1983-), 女, 福建厦门人, 在读博士研究生, 主要从事环境同位素地球化学研究。E-mail: ratlove2@163.com.

* 通讯作者: 陶发祥, 研究员。E-mail: taofaxiang@mails.gyig.ac.cn.

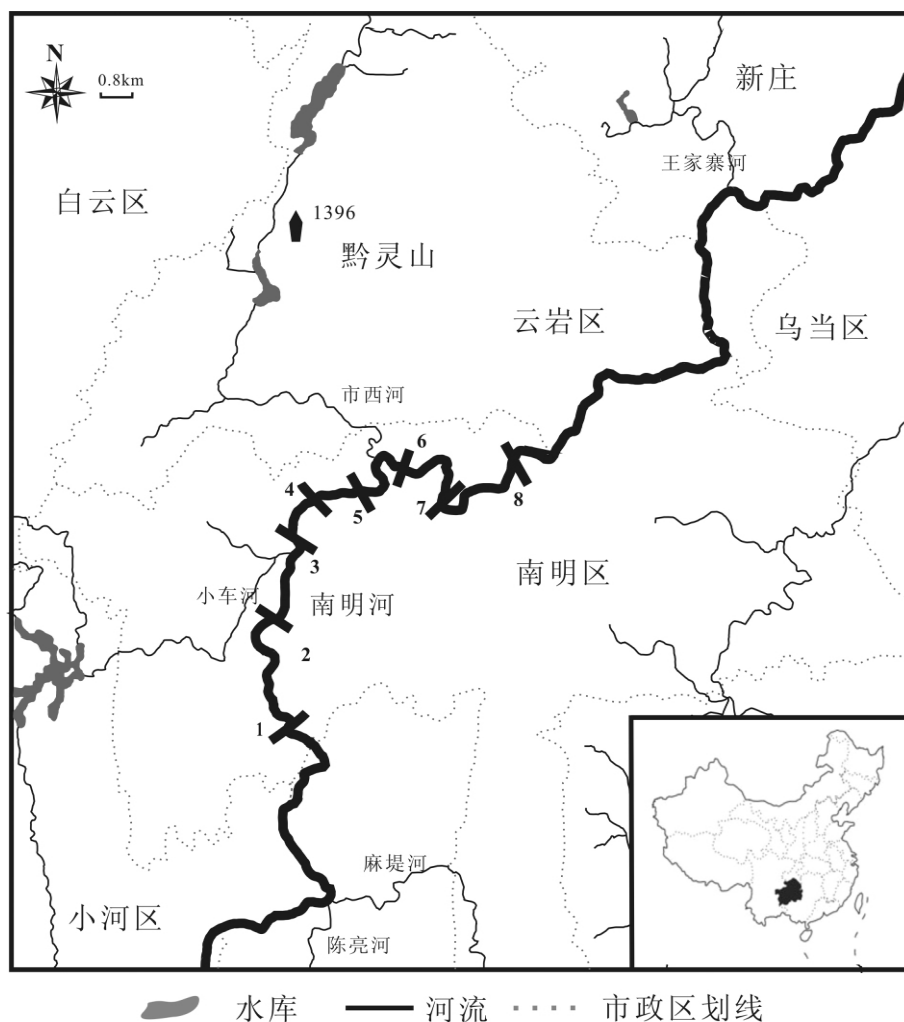


图1 采样点分布图

Fig.1 Map showing the distribution of eight sampling sites

质的空间变化规律,从水化学角度评估截污沟的有效性,试图寻找能够指示人类活动冲击河流系统的水化学指纹。

1 研究方法

1.1 南明河概况

贵阳是中国西南贵州省省会(图1),南明区和云岩区是中心城区。夏季气候炎热,7月平均温度为 23.1°C ;冬季寒冷,1月平均温度为 4.8°C 。据1951~2008年的气象数据,贵阳市年平均温度、降雨量和相对湿度分别为 15.2°C 、1130 mm和77%。

南明河是长江水系乌江的一级支流,自西南至东北方向穿城而过,其流域是典型的喀斯特区。贵阳市几大行政区均在其流域内,如西南部的小河区、南部的南明区、北部的云岩区、西部的白云区 and 东部的乌当区等。南明河在贵阳市境内全长118 km,流

域面积 1433 km^2 ,年平均流量 $4.23 \times 10^8\text{ m}^3$,在南明区接纳小车河和市西河。由于季风气候的影响,夏季5月至9月流量达到 $2.76 \times 10^8\text{ m}^3$ 。20世纪70年代之前,南明河水清澈透明,鱼虾成群,70到90年代河水被严重污染而变黑发臭。2001~2004年间,采取了一系列污染防治措施,包括截污沟修建、废水处理、淤泥疏浚、植树造林等。此后,水质恶化状况有所改善。

1.2 取样点布设

为了详细查明市区河段水化学参数的空间变化特征,自上游至下游布设8个采样点(图1),它们的名称分别为四方河、五眼桥、解放桥、一中桥、人民广场、甲秀楼、虹桥和团坡桥。4次采样日期分别为2008年10月20日、2009年1月20日、4月20日和7月10日。采样期内,采样点8以上废水要么拦截后处理排入南明河,要么拦截后不处理在采样点8

之后排入南明河。

1.3 现场测定和化学分析

现场测定水样的温度(T)、pH、电导(EC)和溶解氧(DO)。用针头式过滤器现场正压过滤两个30 mL水样分别装入两个高密度聚乙烯瓶中,其中一个用65%超纯硝酸酸化。酸化和未酸化的水样分别用于阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})和 Cl^- 离子测定,所用仪器分别为原子吸收分光光度计(PE-5100-PC)和离子色谱仪(ICS-90)。

用同样的方法现场过滤10 mL水样直接用针头注入预抽真空的装有2 mL磷酸(85%)和磁力搅拌子并且带密封盖的玻璃瓶中。在实验室高真空线上萃取溶解无机碳^[13],测定其压力和温度,用气体状态方程计算DIC浓度,根据DIC浓度、pH和温度数据用碳酸化学平衡方程组计算碳酸氢根(HCO_3^-)浓度^[14]。

另取1.5 L水样,现场加入1.5 mL饱和 $HgCl_2$ 溶液杀菌,在实验室内过滤后用便携式分光光度计(pHotoFlex[®])测定硝酸根(NO_3^-)和硫酸根(SO_4^{2-})离子浓度,这项工作通常在取样后24 h内完成。

2 结果

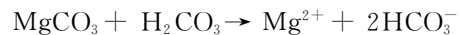
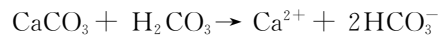
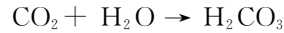
在任何采样点采集的水样所含阳离子中, Ca^{2+} 是含量最高的离子,阴离子中则是 HCO_3^- ,其它3种阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+})含量大致相当(图2)。另一个重要特征是取样河段具有高的 SO_4^{2-} ,通常高于 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。阴离子中的 Cl^- 和 NO_3^- 含量较低,但前者明显要高于后者,但二者都远远低于 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 。这种水化学组成特点表现在Piper投影图上则指示该河段水化学类型为Ca- HCO_3 型(图3)。

采样点1位于市区边缘,采样点2~8位于城市中心区。从采样点1到采样点2,EC及除了较保守的 HCO_3^- 外的任何离子都显示明显的升高,pH则稍微降低;与此相对比,DO和T则在不同的季节呈现不同的行为,呈现不确定性趋势。

3 讨论

3.1 水化学类型的起源

南明河流域出露岩石主要为泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系灰岩或白云岩。灰岩或白云岩在自然环境中主要和碳酸作用产生化学风化作用:



上述反应很容易进行,在自然环境中,还有微生物的参与,进行得更快。这是导致南明河水高 HCO_3^- 、高 Ca^{2+} 的主要原因。同时由于流域是二氧化硫的高排放区,加之地层内硫酸盐的溶解、煤中硫的氧化导致河水高 SO_4^{2-} 。

3.2 支流对干流的贡献

南明河在主城区接纳了小车河和市西河来水,虽然没有采集这两条支流的水样,但通过支流纳入前、后南明河水化学组成的变化仍然可以推知支流对南明河干流水化学组成的影响或贡献情况,例如,通过NMW3-NMW2和NMW6-NMW5可以分别推知小车河和市西河对干流水化学组成的影响。通过4次采样所得数据的计算表明(表1),这些差值大部分为负值,而表现为正值的则数值较小。这就是说,支流水化学组成与干流相近或低于干流,因此干流各离子浓度的升高不是支流贡献的结果。支持此结论的还有另外一个证据,那就是离子浓度升高的地点实际上是采样点2,这个点却是在支流被纳入之前(图1)。

从另一方面考虑,这些支流流经市区,同样受到人类活动影响,它们的高离子含量也应该是人类活动贡献的,而这些支流的上游是饮用水源区,自然环境保护较好。

3.3 截污沟效能的评估

由于4次采样均表明市区河段相对非市区河段,一些与人类活动密切相关的主要离子,特别是 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的含量和电导都显著性升高(表2),这至少说明了如下几个可能:①废水拦截不完全;②截污沟存在渗漏的可能;③存在一些非点源污染源。这说明把南明河水水质改善完全寄托于截污沟的修建是不现实的。

4 结论

南明河水一进入主城区河段,主要离子浓度都不同程度显著升高,这种升高不是支流贡献的结果,而是由人类活动所致。水化学组成的测定提供了简单的判断截污沟效能的方法,结果也指示3种可能性的存在:截污沟对废水收集的不完全、截污沟渗漏和非点源污染源的存在。4次采样数据结果均表明南明河主城区河段受到了较严重的污染,南明河水

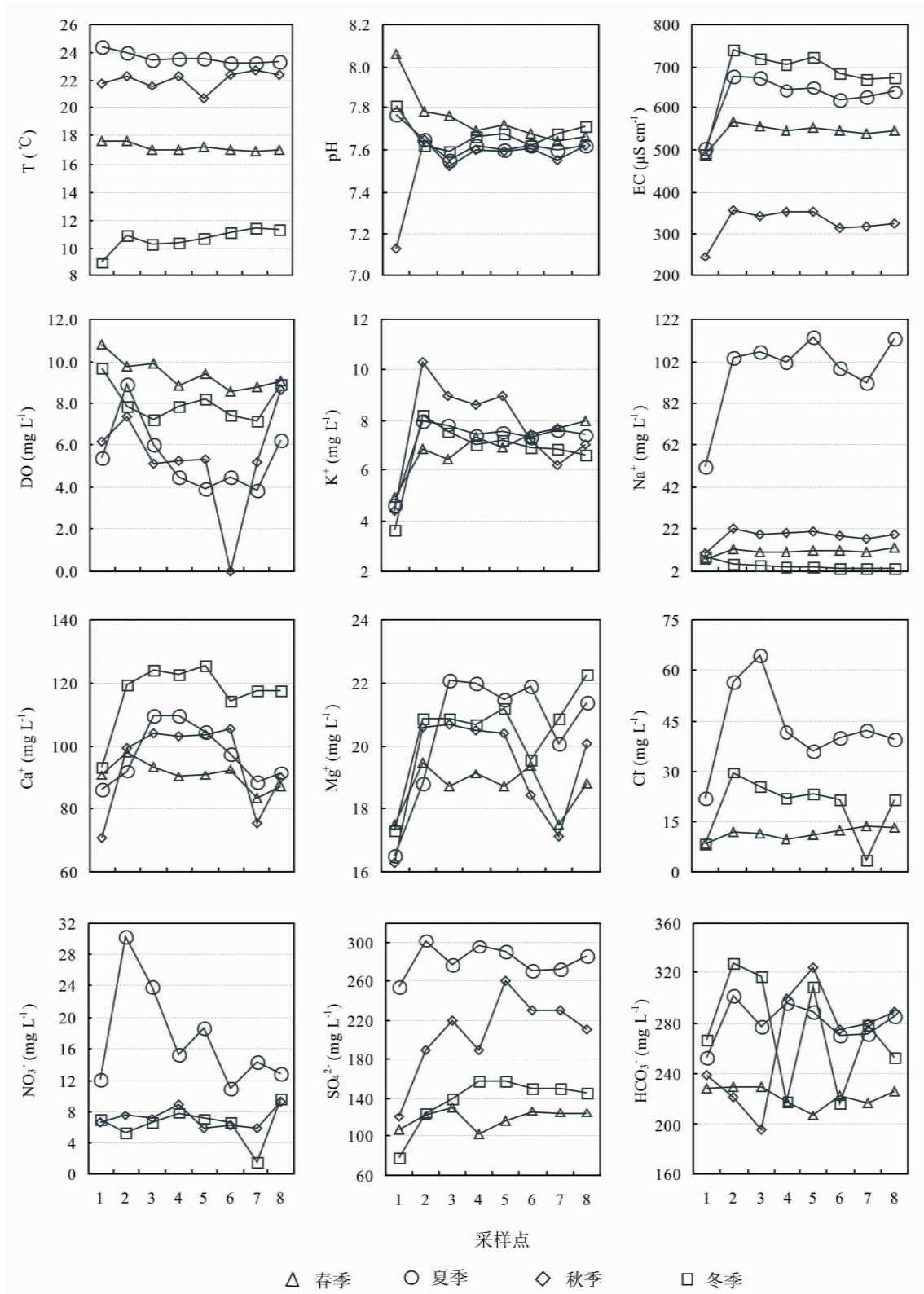


图2 南明河城区河段物理参数和水化学参数的空间变化
(菱形代表秋季、正方形代表冬季、三角形代表春季、圆形代表夏季)

Fig. 2 Spatial variations in physical and hydrochemical parameters for the downtown part of the Nanming River (diamond; autumn; square; winter; triangle; spring; circle; summer)

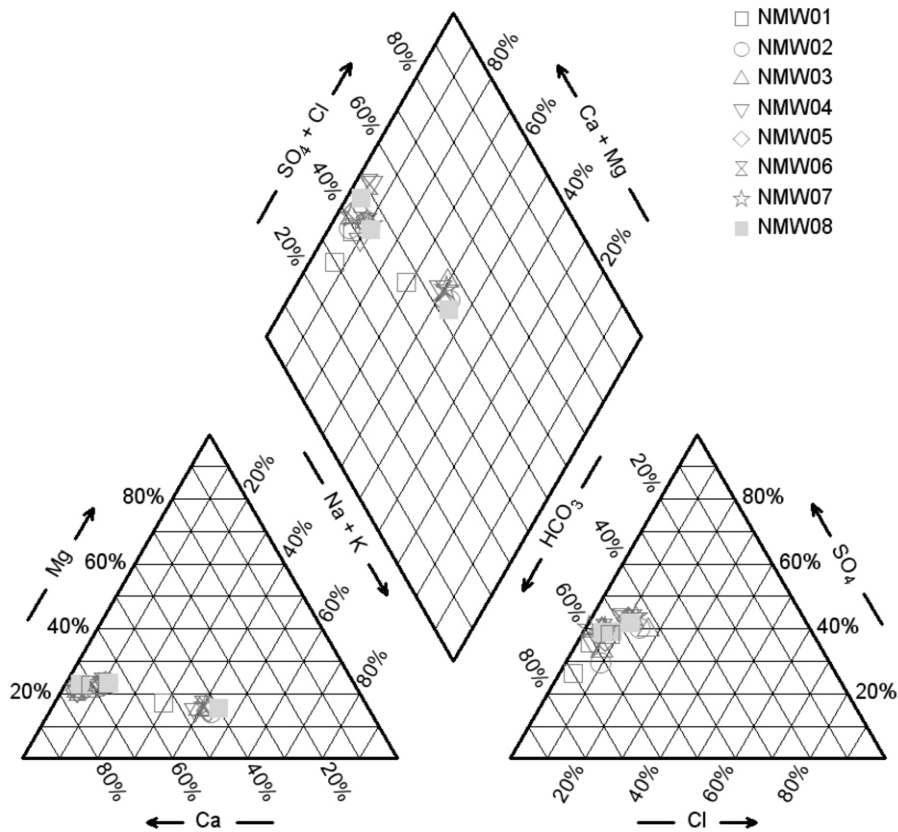


图 3 南明河水化学组成的 Piper 投影图

Fig. 3 Piper diagram of hydrochemistry of the Nanming River

表 1 支流纳入后南明河干流水化学组成的变化

Table 1 Physical and hydrochemical alternations for the downtown section of the Nanming River due to the confluence of tributaries

	NMW3-NMW2				NMW6-NMW5			
	10月20日	1月20日	4月20日	7月10日	10月20日	1月20日	4月20日	7月10日
T (°C)	-0.7	-0.6	-0.6	-0.5	1.7	0.4	-0.2	-0.3
pH	-0.13	-0.03	-0.02	-0.10	0.02	-0.06	-0.04	0.02
EC ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	-14	-19	-9	-3	-37	-38	-5	-32
DO($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	-2.34	-0.60	-0.14	-2.94	-5.26	-0.77	-0.82	0.58
K^+ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	-1.3	-0.7	-0.4	-0.2	-1.8	-0.3	0.5	-0.2
Na^+ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	-2.9	-1.2	-1.0	3.2	-2.1	-0.6	-0.2	-14.5
Ca^{2+} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	4.8	4.9	-4.8	17.5	2.0	-10.9	2.2	-7.0
Mg^{2+} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	-0.1	0.0	-0.8	3.3	-2.0	-1.6	0.7	0.4
Cl^- ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		-4.3	-0.1	7.9		-1.6	1.7	4.0
NO_3^- ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	-0.4	1.3		-6.4	0.4	-0.4		-7.7
SO_4^{2-} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	30	16	8	-10	-30	-7	10	-10
HCO_3^- ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	-26.8	-10.1	-0.1	-25.0	-49	-92.2	15.8	-19.2

表2 南明河进入市区后水化学组成的改变

Table 2 Alternations in hydrochemical compositions for the Nanming River after flowing into the downtown part of Guiyang

采样日期	EC ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	K^+ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Na^+ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ca^{2+} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mg^{2+} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cl^- ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	NO_3^- ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	HCO_3^- ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
10月20日	79	2.6	8.5	18.9	3.8		2.7	90	50.2
1月20日	186	3.0	-5.1	24.1	5.0	12.9	2.8	68	-14.3
4月20日	56	3.1	5.2	-3.3	1.3	4.7		18	-2.9
7月20日	134	2.8	61.8	5.6	4.9	18.2	0.8	60	32.6

注:表中空白部分为缺失数据。所列数据为2~8号点平均值减去1号点测值的差值。

质的改善不容乐观。南明河主城区河段主要离子浓度升高的进一步证据及其短尺度(10 d)和季节性变化特征将在该研究的第二部分介绍^[15]。

致谢:熊贤英司机协助了野外采样工作,黄荣生和凌宏文高级工程师指导主要离子含量测定,陶飞精确测定了溶解无机碳含量!

参 考 文 献

- [1] Singh K P, Malik A, Sinha S. Water quality assessment and apportionment of polluted sources of Gomti River (India) using multivariate statistical techniques—a case study[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 538(1–2): 355–374.
- [2] Rose S. The effects of urbanization on the hydrochemistry of base flow within the Chaattahoochee River Basin (Georgia, USA)[J]. *Journal of Hydrology*, 2007, 341(1–2): 42–54.
- [3] Smith V H. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems; a global problem[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2003, 10(2): 126–139.
- [4] Jeong C H. Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea[J]. *Journal of Hydrology*, 2001, 253(1–4): 194–210.
- [5] Katz B G. A multitracer approach for assessing the susceptibility of groundwater contamination in the Woodville Karst Plain, Northern Florida[A]. In U. S. Geological Survey Karst Interest Group Proceedings, *Water-Resources Investigations Report 01-4011*[M], Kuniandy E L, 2001, 167–176.
- [6] Taylor R G, Cronin A A, Lerner D N, *et al.* Hydrochemical evidence of the depth of penetration of anthropogenic recharge in sandstone aquifers underlying two mature cities in the UK[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(9): 1570–1592.
- [7] Ryu J S, Lee K S, Chang H W. Hydrochemistry and isotope geochemistry of Song Stream, a headwater tributary of the South Han River, South Korea[J]. *Geosciences Journal*, 2007, 11(2): 157–164.
- [8] Starry O S, Valett H M, Schreiber M E. Nitrification rates in a headwater stream; influences of seasonal variation in C and N supply[J]. *Journal of the North American Benthological Society*, 2005, 24(4): 753–768.
- [9] Kaplan D, Wilhelm R, Abeliovich A. Interdependent environmental factors controlling nitrification in waters[J]. *Water Science and Technology*, 2000, 42(1–2): 167–172.
- [10] Brion N, Billen G. Wastewater as a source of nitrifying bacteria in river systems; The case of the River Seine downstream from Paris[J]. *Water Research*, 2000, 34(12): 3213–3221.
- [11] Panno S V, Hackley K C, Hwang H H, *et al.* Characterization and identification of Na-Cl sources in groundwater[J]. *Ground Water*, 2006, 44(2): 176–187.
- [12] Steele M K, A-Peterson J A. Long-term sodium and chloride surface water exports from the Dallas/Fort Worth region [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(16): 3021–3032.
- [13] Atekwana E A, Krishnamurthy R V. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface waters; application of a modified gas evolution technique[J]. *Journal of Hydrology*, 1998, 205(3–4): 265–278.
- [14] Butler J N. Carbon dioxide equilibria and their applications[M]. Addison-Wesley Publishing Company, California, 1982, 1–259.
- [15] 尹新雅, 陶发祥. 寻找人类活动影响南明河的水化学指纹:II. 旬际变化[J]. *地球与环境*, 2012, 40(4): 524–528.

Searching for Hydrochemical Imprints Indicating Human Impacts on the Nanming River: I. Spatial Variations

YIN Xin-ya^{1,2}, TAO Fa-xiang^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Rivers flowing through cities have been increasingly contaminated due to the discharges of sewage water contributed by domestic, commercial and industrial activities. Construction of interception sewers is a major measure to separate rain water from waste water. In order to evaluate the efficiency of sewage interception, we collected water samples across eight sections in the downtown part of the Nanming River in Guiyang in October, 2008, and January, April and July, 2009. These samples were analyzed for major ions (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) while temperature (T), pH, electric conductivity (EC) and dissolved oxygen (DO) were determined in site. EC and major ions showed significant increases. These increases cannot be attributed to the confluence of tributaries, but to human activities. That implies three possibilities: incompleteness of sewage interception, leakage of interception sewers and existence of some non-point pollution sources. This work indicates that hydrochemical analysis may be a simple method to evaluate the efficiency of interception projects.

Key words: urbanization; hydrochemistry; interception sewer; Nanming River