

寻找人类活动影响南明河的水化学指纹: II. 旬际变化

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:为进一步了解南明河截污沟修建后主城区水化学组成的变化情况, 提取人类活动影响南明河的水化学指纹, 我们于2008年10月20日至2009年10月20日以10天为间隔或5天为间隔(7月)对南明河主城区进口(四方河)和出口(团坡桥)进行了短时间尺度取样, 确证了第一部分所获得的空间变化趋势。出口处 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 分别升高 53%、65%、52% 和 47%; 其它离子如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 只是轻微升高, pH 温和下降。出口处离子浓度变化趋势继承了入口处离子浓度趋势, 但叠加了城区人类活动的明显印记。 Na^+ 浓度在 6~7 月间的显著峰值最有可能起源于 2009 年为防止禽流感爆发蔓延而广泛使用的次氯酸钠消毒剂, Na^+ 和 Cl^- 具有显著正相关关系可以证明这一推断。另外一个证据是 Na^+ 和 NO_3^- 较好的反相关关系, 说明消毒剂对氨化细菌和硝化细菌具有负面效应, 抑制了 NO_3^- 的产量。高硫煤的使用则是城区河段高 SO_4^{2-} 含量的主要原因。结合离子浓度的均值、变化范围和标准偏差, 我们认为 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 可以作为指示城区人类活动影响南明河的水化学指纹。

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)04-0524-05

在本研究的第一部分^[1], 我们获得了南明河城区河段主要离子浓度空间变化趋势, 城区河段主要离子浓度明显升高, 说明南明河沿岸截污沟修建后废水收集的不完全性、截污沟渗漏和非点源污染源存在的可能性。这里, 我们提供该研究的第二部分, 展示南明河入城处和出城处一年内高时间分辨率(10天或5天)取样分析结果, 筛选能够指示人类活动影响南明河的水化学指纹。

1 研究方法

南明河概况已在第一部分详细介绍^[1]。本次采样点选在南明河入城处(四方河, 即第一部分的采样点 1)和出城处(团坡桥, 即第一部分的采样点 8)。采样时间长度为 2008 年 10 月 20 日至 2009 年 10 月 20 日, 时间间隔为 10 天, 雨季的 7 月则缩短为 5 天。2009 年贵阳市逐月气候变化如图 1。

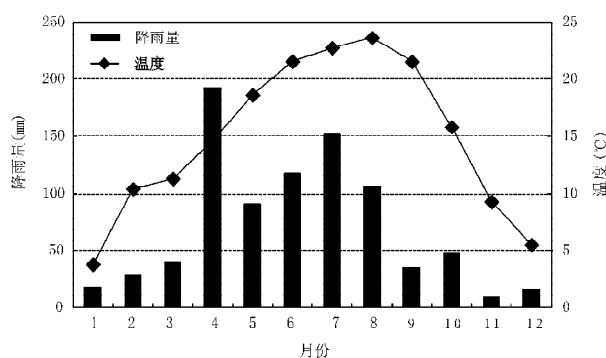


图 1 2009 年贵阳市逐月降雨量和温度变化

Fig. 1 Monthly mean temperature and precipitation of Guiyang in 2009

2 结果

两处采样点一年内的采样分析结果证实了第一部分所获得的南明河水化学特征: 高 Ca^{2+} 、高

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.

表1 2008年10月20日至2009年10月20日南明河采样点1(NMW1)和采样点8(NMW8)物理和化学参数的统计学描述

Table 1 Statistical descriptions of physical and hydrochemical data for sampling sites 1 (NMW1) and 8 (NMW8) of the Nanming River during the whole sampling period from Oct. 20, 2008 to Oct. 20, 2009

	温度(°C)		pH		电导($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)		溶解氧($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	NMW1	NMW8	NMW1	NMW8	NMW1	NMW8	NMW1	NMW8
均值	18.1±5.7	18.6±4.9	7.77±0.28	7.59±0.31	493.6±89.9	624.5±92.0	7.19±3.07	7.52±3.26
范围	7.8~26.7	10.2~26.1	7.09~8.29	6.48~8.23	230~697	319~759	1.07~14.79	3.28~22.1
n	41	41	41	41	41	41	40	40
	K^+ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		Na^+ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		Ca^{2+} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		Mg^{2+} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	NMW1	NMW8	NMW1	NMW8	NMW1	NMW8	NMW1	NMW8
均值	5.4±2.1	7.5±1.7	22.0±23.4	33.7±36.2	82.8±8.5	96.1±11.7	17.4±2.5	21.7±3.3
范围	2.2~11.9	3.4~11.4	4.2~85.7	3.6~116.4	62.2~99.0	67.3~117.8	12.2~24.1	15.6~28.7
n	41	41	41	41	41	41	41	41
	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^- ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	NMW1	NMW8	NMW1	NMW8	NMW1	NMW8	NMW1	NMW8
均值	26.6±19.3	43.8±23.5	6.4±4.2	9.7±6.6	127±23	187±35	253.4±29.3	273.4±33.1
范围	7.3~97.3	13.0~135.0	0.1~13.7	0.4~26.8	50~127	85~250	189.3~314.4	156.3~325.3
n	29	29	37	37	38	38	41	41

HCO_3^- 、高 SO_4^{2-} , 河水化学类型为 Ca- HCO_3 型。

在十天的时间尺度上, 现场测定的四个参数和室内分析获得的水化学参数呈现明显的变化波动, 表现为均值具有较大的标准偏差(表1)。

Na^+ 表现为一个显著的峰值阶段, 开始于 2009 年 5 月 30 日, 结束于 2009 年 7 月 25 日(图 2), NO_3^- 和 Cl^- 也有类似的升高, 但幅度不一样。 Cl^- 的另外一个峰值出现在 2009 年 9 月 30 日, 其它离子并没有呈现类似的明显变化, 但 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 含量升高了。值得注意的是在出口处(NMW8)显现的这些峰值只是入口处(NMW1)峰值的继承者。随着时间的变化, Cl^- 含量呈现升高趋势, 这个趋势在入口处和出口处都表现得很明显。总体上, 出口处物理和化学参数同入口处的高度相关。

在 2 月到 4 月的气温较低时期, 河水似乎具有较低的 SO_4^{2-} (图 2)。而且, 2009 年 7 月后, 河水 NO_3^- 含量较低。其它离子则没有呈现确定性趋势或峰值。

3 讨论

3.1 水化学指纹的筛选

计算出口处(NMW8)和入口处(NMW1)主要离子含量差值(Δ 值)并进行统计学描述, 从中筛选出 ΔNa^+ 、 ΔCl^- 、 ΔNO_3^- 、 ΔSO_4^{2-} 等参数。这些参数具有如下特征: 较高的平均值、较大的标准偏差和较宽的变化范围(表 2)。一些离子如 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 同城区人类活动紧密相关, 如融冰盐和精盐的使用, 水软水剂、肥皂和消毒剂的使用, 畜禽养殖及化石燃料的燃烧等^[2,3]。如下面所讨论的原

因, 这些离子可作为人类活动影响南明河的水化学指纹。

表 2 南明河城区段筛选出的几个水化学指纹的统计学描述

Table 2 Statistical descriptions of the selected Δ values (NMW8-NMW1) for the downtown section of the Nanming River

	ΔNa^+ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ΔCl^- ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ΔNO_3^- ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	ΔSO_4^{2-} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
均值	11.7±15.7	17.3±13.2	3.3±5.0	60±20
范围	-8.3~61.8	-36.8~37.7	-4.9~18.7	18~100
n	41	29	38	38

3.2 Na^+ 和 Cl^-

排放 Na^+ 、 Cl^- 的城区活动包括融冰剂的使用、工业设备流出的废水、垃圾填埋场的渗漏、个人和市政废水等^[4]。天然来源则包含岩石的化学风化、石盐的溶解和大气沉降。由于研究区地处喀斯特环境、大气沉降中低含量的 Na^+ 、 Cl^- , 我们只讨论同人类活动有关的来源。又由于贵阳冬天很少使用融冰剂, 除非在极端严寒的气候条件下, 因此, 这一来源也不在考虑之列。

2009 年, 贵阳市禽流感防控形势极为严峻。消毒剂如次氯酸钠和氢氧化钠被广泛分发用于道路、汽车、垃圾、废水系统、动物和畜禽养殖场、土壤和水体的消毒。随着 5 月末雨季的到来(图 1), 来自消毒剂的 Na^+ 源源不断地从土壤或垃圾中释放出来加入到城市径流中, 这种机制可以解释 6 到 7 月夏季风高降雨量期间的 Na^+ 峰值(图 2)。

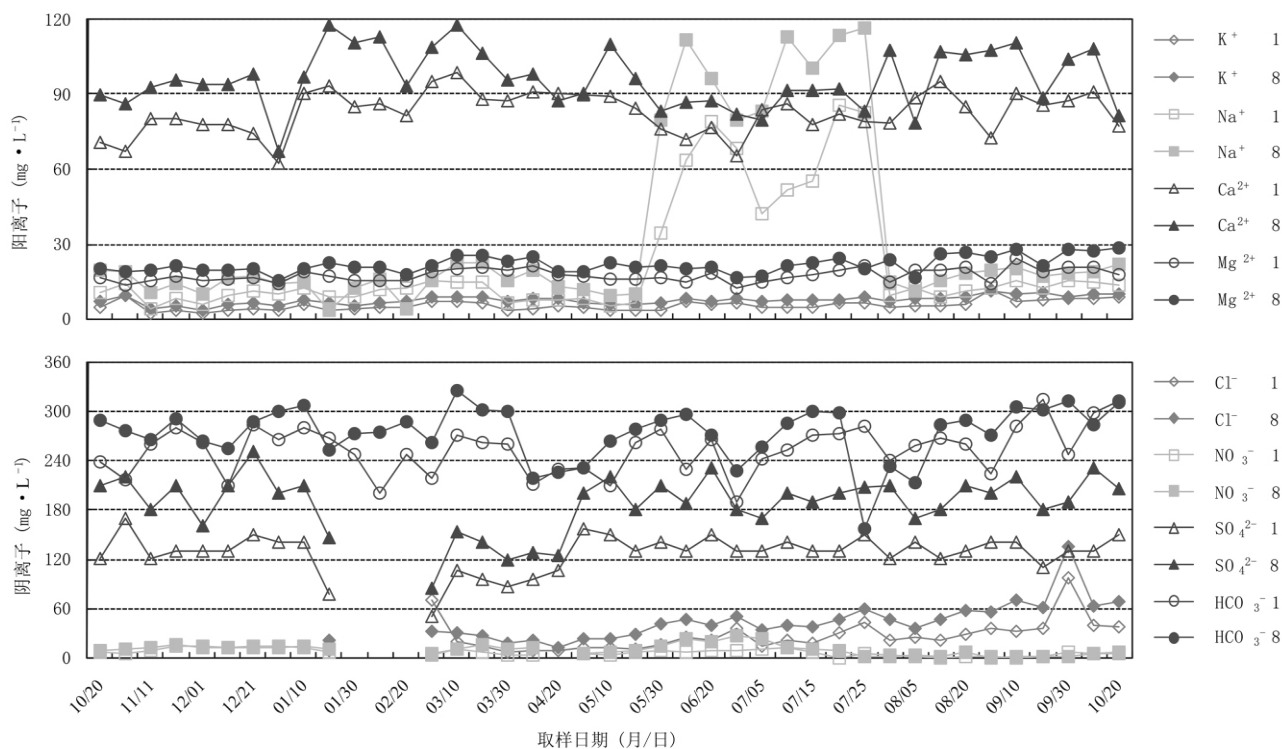


图2 南明河城区河段入口(取样点1)和出口处(取样点8)主要离子1年内10天尺度上的含量变化情况

Fig. 2 Year-round ten-day-scale variations in major ions at the inlet (sampling site 1) and outlet (sampling site 8) of the downtown section of the Nanming River

次氯酸钠施用到环境中后,会产生两种物质:次氯酸和次氯酸根离子。这两种物质及它们的伴生产物可以与环境中的一系列物质如有机质和重金属反应,而 Na^+ 则较保守。这就是说, Na^+ 、 Cl^- 具有不同的环境化学演化史,前者较惰性而后者活性。这就导致水体中 Na^+ 和 Cl^- 不同的残留量, Cl^- 相对于 Na^+ 的压制的峰值(图2),但它们之间应该存在很好的正相关关系(图3: $R^2 = 0.69$, $P < 0.001$, $n = 18$)。

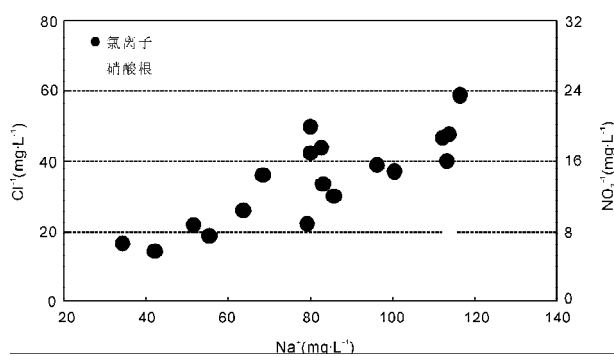


图3 Na^+ 与 Cl^- 、 Na^+ 与 NO_3^- 之间的相关关系

Fig. 3 Relations between Na^+ and Cl^- and between Na^+ and NO_3^-

目前,尚没有合适机制解释9月30日发生的 Cl^- 峰值,但它应是在入口处之前发生的一次偶然

事件。

3.3 NO_3^-

河水 NO_3^- 的贡献者涉及大气沉降、化肥、生活废水、土壤和废水中含氮有机质的硝化^[5,6]。贵阳市雨水中 NO_3^- 的平均含量为 $2.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,夏季含量较低^[7]。这个值同出口处平均值 $9.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 相比显然太低。

硝化作用可能是提升河水 NO_3^- 含量的一种重要过程。从含氮有机质到硝酸盐的转化包括3个重要步骤:含氮有机质通过氨化作用转变成氨或铵,后两者进而转变成亚硝酸盐,亚硝酸盐转变成硝酸盐,第一步是由氨化细菌完成的,后两步是由硝化细菌完成的。硝化细菌进行的硝化作用速率取决于环境条件,如温度、pH、碱度、光照条件、水动力条件、有机质的供给和溶解氧浓度等^[8-10]。

在取样期间的大多数时段内,出口处 NO_3^- 含量同入口处的非常相近(图2)。但是在5月30日到7月20日期间,出口处的 NO_3^- 高于入口处。这个峰值的开始和结束日期、持续时间非常近似于 Na^+ 峰值。如果前面已经做出的次氯酸钠的使用导致了 Na^+ 峰值的结论正确,那么消毒剂应该对氨化细菌和硝化细菌具有负面效应。换言之, Na^+ 和

NO_3^- 之间应该具有负相关关系,这个关系确实存在,尽管显著性水平较低(图3: $R^2 = 0.39$, $P < 0.10$, $n=9$)。南明河具有高的铵态氮含量^[11]、废水和河水中存在一定量的硝化细菌^[8-10]、温暖的夏季适于硝化作用的进行尽管速率较低^[9,10,12]。因此,垃圾填埋场、废水系统、河流系统氨或铵的硝化作用对 NO_3^- 峰值具有重要贡献。

3.4 SO_4^{2-}

由于高硫煤的大量使用,贵阳以硫酸型酸雨闻名。在雨水阴离子中, SO_4^{2-} 含量可占到 80%。2009年大气 SO_2 平均含量是 $0.058 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[11]。市郊山区雨水 SO_4^{2-} 含量为 $20.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,但在同一地点,树冠水、穿透水、土壤表层水却以高 SO_4^{2-} 含量为特征,分别为 $66.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $56.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $157 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[13],这同巴西圣保罗地区观察到的结果一致^[14]。贵阳同样以山城著称,山区面积占到 53%,森林覆盖率达 42%^[11]。山区地表水对硫酸盐和硝酸盐沉降非常敏感^[15]。这些事实说明大气干湿沉降是河水硫酸盐的重要贡献者。城区河段和出口处硫酸盐含量的升高应该归功于高硫煤的燃烧使用,而不能归功于土壤和含煤地层硫化物的氧化,如果归因于后者,那么在入口处就应该观察到高硫酸盐含量。

南明河 SO_4^{2-} 含量的变化可能同水文循环过程有关。在 1 到 3 月的冷干季节,河水 SO_4^{2-} 含量较低,但目前没有足够数据做出进一步的具体推论。

4 结论

通过为期一年的高时间分辨率取样分析,进一

步确证了城区河段同人类活动密切相关的主要离子浓度明显升高的特征。从入口到出口处,这四种离子浓度分别从 $22.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $26.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $6.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $127 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $33.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $43.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $9.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $187 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

根据出口处同入口处的离子浓度差值的统计学特征,如较高的平均值、较大的标准偏差和较宽的变化范围,并结合日常人类活动特征,从中筛选出 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 作为人类活动影响南明河的水化学指纹,这些离子含量变化对人类活动强度具有很高的敏感度。

Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 在夏季 6 到 7 月期间的峰值具有很好的对应关系和相关关系,应该是消毒剂大量使用的结果。消毒剂的使用一方面大幅提升水体 Na^+ 、 Cl^- 含量,另一方面不同程度抑制氨化作用和硝化作用的进行,从而导致 Na^+ 、 Cl^- 含量之间的正相关关系及 Na^+ 、 NO_3^- 含量之间的反相关关系。

SO_4^{2-} 浓度的显著升高则对应于高硫煤的大量使用,因为这种升高发生在城区河段,又非支流贡献的。

另外一个具有潜力指示人类活动影响南明河的水化学指标是 K^+ ,计算表明从入口到出口,它的浓度虽然只升高了 39%,但在取样时段内,在入口和出口处的变化相当温和一致,值得进一步查明哪些城区活动会导致它在河水中浓度的升高。

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] 尹新雅,陶发祥.寻找人类活动影响南明河的水化学指纹:I.空间变化[J].地球与环境,2012,40(4):517-523.
- [2] Fitzpatrick M L, Long D T, Pijanowski B C. Exploring the effects of urban and agricultural land use on surface water chemistry, across a regional watershed, using multivariate statistics[J]. Applied Geochemistry, 2007, 22(8): 1825-1840.
- [3] Rose S. The effects of urbanization on the hydrochemistry of base flow within the Chaatahoochee River Basin (Georgia, USA)[J]. Journal of Hydrology, 2007, 341(1-2): 42-54.
- [4] 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.
- [5] Rogora M, Marchetto A, Mosello R. Trends in the chemistry of atmospheric deposition and surface waters in the Lake Maffiore catchment[J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2001, 5(3): 379-390.
- [6] Ruiz L, Abiven S, Martin C, et al. Effect on nitrate concentration in stream water of agricultural practices in small catchments in Brittany: II. Temporal variations and mixing processes[J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2002,

6(3): 507–514.

- [7] 李思亮, 刘丛强, 胡健, 等. 贵阳雨水无机氮沉降的氮、氧同位素特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(增刊): 57–59.
- [8] 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.
- [9] Brion N, Billen G, Guézennec L, *et al.* Distribution of nitrifying activity in the Seine River (France) from Paris to the estuary[J]. Estuaries, 2000, 23(5): 669–682.
- [10] 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 North American Benthological Society, 2005, 24(4): 753–768.
- [11] 贵阳市环境保护局. 贵阳市环境质量报告书(2006–2010年度)[R]. 内部研究报告, 2011.
- [12] Cébron A, Berthe T, Garnier J. Nitrification and nitrifying bacteria in the Lower Seine River and estuary (France)[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(12): 7091–7100.
- [13] 敖子强, 瞿丽雅, 林文杰, 等. 贵州鹿冲关和雷公山酸雨化学特征的对比研究[J]. 中国岩溶, 2007, 26(1): 61–66.
- [14] Forti M C, Bicudo D C, Bourotte C, *et al.* Rainfall and throughfall chemistry in the Atlantic Forest: a comparison between urban and natural areas (São Paulo State, Brazil)[J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2005, 9(6): 570–585.
- [15] Rogora M, Arese C, Balestrini R, *et al.* Climate control on sulphate and nitrate concentrations in alpine streams of Northern Italy along a nitrogen saturation gradient[J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2008, 12(2): 371–381.

Searching for Hydrochemical Imprints Indicating Human Impacts on the Nanming River: II. Ten-Day-Scale 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: In this second part, our main purposes are: (1) to further ascertain ten-day-scale variations in hydrochemistry in the downtown section of the Nanming River after sewage interception; (2) to screen out hydrochemical imprints for indicating human impacts on the Nanming River. Sampling sites were arranged at only two sections, e. g. site 1 (the Sifang River, as the inlet of the downtown section) and site 8 (the Tuanpo Bridge, as the outlet of the downtown section). Water samples were collected on a ten-days scale during the period from October 20, 2008 to October 20, 2009. From the inlet to the outlet, some major ions such as Na^+ , Cl^- , NO_3^- , and SO_4^{2-} increased by 53%, 65%, 52%, and 47%, respectively. The other ions K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- showed slight elevations while pH displayed a mild decrease. The peak for Na^+ in June and July most possibly resulted from the widespread use of disinfectants (such as sodium hypochlorite) for the control over bird flu epidemic situation, as verified by a very good positive correlation of Na^+ with Cl^- . Another piece of evidence was the good negative relation between Na^+ and NO_3^- , demonstrating adverse effects of disinfectants on ammonifying or nitrifying bacteria responsible for the production or conversion of ammonia and ammonium to nitrite and nitrate. Dry and wet acid deposition originating from the burning of high-sulfur coal was regarded as a main reason for increases in SO_4^{2-} . Those ions pertaining to urban activities, such as Na^+ , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} , can be used as hydrochemical imprints.

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