

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

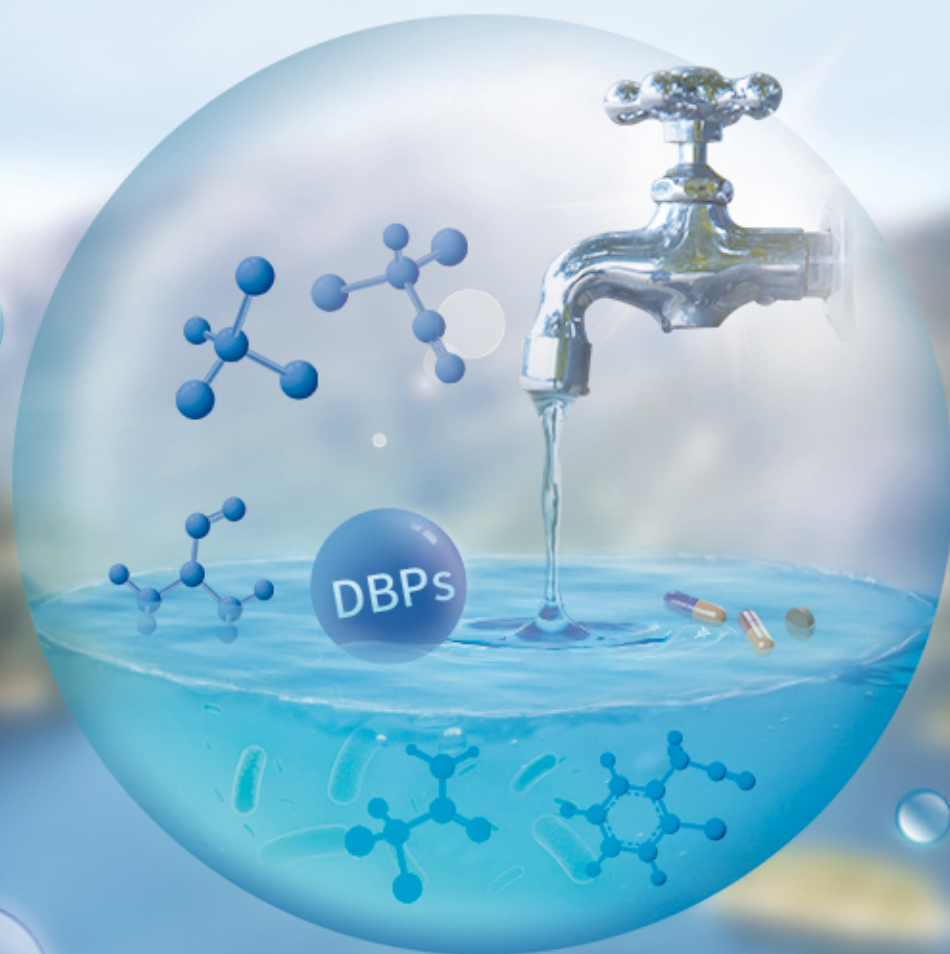
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

饮用水中的消毒副产物及其控制策略

楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年11月

第42卷 第11期
Vol.42 No.11

目次

综述与专论

- 饮用水中的消毒副产物及其控制策略 楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华 (5059)
生物炭吸附硫化氢机制与影响因素研究进展 徐期勇, 梁铭坤, 许文君, 黄丹丹 (5086)

研究报告

- 1998~2016 中国八大经济区植被覆盖对 $PM_{2.5}$ 浓度时空分布的影响 杨玉莲, 杨昆, 罗毅, 喻臻钰, 孟超, 李岑 (5100)
COVID-19 疫情期间北京市两次重霾污染过程大气污染物演变特征及潜在源区分析 赵德龙, 田平, 周崑, 肖伟, 盛久江, 王飞, 杜远谋, 黄梦宇, 何晖, 丁德平 (5109)
汾渭平原临汾市 2019 年春节期间大气污染特征与来源解析 刘威杰, 胡天鹏, 毛瑶, 许安, 苏业旺, 李星谕, 程铖, 石明明, 梁莉莉, 邢新丽, 张家泉, 祁士华 (5122)
石家庄市大气污染物的季节性时空特征及潜在源区 聂赛赛, 王帅, 崔建升, 刘大喜, 陈静, 田亮, 贺博文, 沈梦宇 (5131)
天津市冬季空气湿度对 $PM_{2.5}$ 和能见度的影响 丁净, 唐颖潇, 郝天依, 姚青, 蔡子颖, 张裕芬, 韩素芹 (5143)
承德市 $PM_{2.5}$ 中碳质组分的季节分布特征及来源解析 贺博文, 聂赛赛, 王帅, 冯亚平, 姚波, 崔建升 (5152)
中国生活源挥发性有机物排放清单 梁小明, 陈来国, 沈国锋, 卢清, 刘明, 陆海涛, 任璐, 孙西勃, 林奎, 梁明易, 叶代启, 陶澍 (5162)
2011~2019 年中国工业源挥发性有机物排放特征 刘锐源, 钟美芳, 赵晓雅, 卢诗文, 田俊泰, 李银松, 侯墨, 梁小明, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (5169)
基于 LHS-MC 青岛市工业源 VOCs 排放清单及不确定性 徐琬莹, 付飞, 吕建华, 李瑞凡, 邵蕊, 和慧, 李淑芬, 左华 (5180)
典型橡胶制品业 VOCs 排放特征及对周边环境的影响 王海林, 辛国兴, 朱立敏, 薛松, 聂磊, 郝润 (5193)
沈阳市不同功能区挥发性有机物分布特征及臭氧生成潜势 库盈盈, 任万辉, 苏枫棋, 于兴娜 (5201)
天津城区夏冬季典型污染过程中 BTEX 变化特征及其健康风险评估 韩婷婷, 李颖若, 蒲维维, 姚青, 刘敬乐, 吴进, 张楠楠, 李梓铭, 马志强 (5210)
郑州市大气氨排放清单及驱动力分析 计尧, 王琛, 卢轩, 张欢, 尹沙沙 (5220)
基于 GAMs 模型分析成都市气象因子交互作用对 O_3 浓度变化的影响 张莹, 倪长健, 冯鑫媛, 王式功, 张小玲, 张家熙, 李运超 (5228)
长江干流表层水体悬浮物的空间变化特征及遥感反演 李建鸿, 黄昌春, 查勇, 王川, 尚娜娜, 郝维月 (5239)
河北省夏季降雨溶解性有机物光谱特征的空间分布、来源解析及氮素响应 张紫薇, 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 董宛佳, 甄瑞吟, 张馨童, 姚波, 崔建升 (5250)
城镇与城郊污染河道中 DOM 成分分布与影响因素 朱奔, 陈浩, 丁国平, 孙晓楠, 刘辉, 叶建锋 (5264)
北京城市河流河水和沉积物中微塑料的组成与分布 胡嘉敏, 左剑恶, 李颀, 谢珍雯, 陈磊 (5275)
太湖西岸地表水中极性有机污染物非靶向筛查与生态风险评估 卢昕妍, 王菲, 张丽敏, 任晓鸣, 于南洋, 韦斯 (5284)
河水-地下水交互带沉积物中抗生素和代谢产物提取方法优化及其分布特征 李玉琼, 童蕾, 严涵, 尤悦, 卢钰茜, 刘慧 (5294)
白洋淀清淤示范区沉积物中抗生素和多环芳烃的分布特征与风险评估 王同飞, 张伟军, 李立青, 张美一, 廖桂英, 王东升 (5303)
雄安新区唐河污水库残留污染物对地下水水化学动态的作用机制 张志雄, 王仕琴, 张依章, 冯文钊 (5312)
基于时间序列模型的饮用水源地重金属健康风险分析与预测 姬超, 侯大伟, 谢丽, 孙华, 李发志, 周宇, 邓爱萍, 沈红军, 包广静, 王逸南 (5322)
千河下游水体-沉积物重金属空间分布、风险及影响因素 高煜, 王国兰, 金梓函, 张军, 耿雅妮 (5333)
巢湖流域丰水期可溶态重金属空间分布及污染评价 何苗, 刘桂建, 吴蕾, 齐翠翠 (5346)
洪泽湖围栏养殖对表层沉积物重金属含量影响与生态风险评估 瞿鑫源, 张鸣, 谷孝鸿, 阚可聪, 毛志刚, 陈辉辉, 曾庆飞 (5355)
成都市地表水天然水化学变化特征及影响因素 许秋瑾, 赖承钺, 丁瑶, 王照丽, 程中华, 于涛 (5364)
雷州半岛地下水化学特征及控制因素分析 彭红霞, 侯清芹, 曾敏, 黄长生, 师环环, 皮鹏程, 潘羽杰 (5375)
粤港澳大湾区陆源氮污染来源结构与空间分布 董斯齐, 黄翀 (5384)
红壤丘陵区小流域典型土地利用的面源氮磷输出特征 房志达, 苏静君, 赵洪涛, 胡炼, 李叙勇 (5394)
减氮条件下不同施肥模式对稻田氮素淋溶流失的影响 姜海斌, 张克强, 邹洪涛, 马璇骏, 渠清博, 谷艳茹, 沈仕洲 (5405)
互花米草入侵对胶州湾湿地土壤磷赋存形态的影响 沙梦乔, 柴娜, 赵洪涛, 刘春井, 丁文超, 谢文霞 (5414)
基于 16S rRNA 高通量测序的北运河水体及沉积物微生物群落组成对比分析 彭柯, 董志, 邱琰茗, 郭道宇 (5424)
硅改性花生壳生物炭对水中磷的吸附特性 赵敏, 张小平, 王梁嵘 (5433)
高锰酸钾改性松木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性 莫贞林, 曾鸿鹄, 林华, Asfandiyar Shahab, 石清亮, 张华 (5440)
混合金属氧化物/碳复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能 卢予沈, 宗莉, 于惠, 牟斌, 王爱勤 (5450)
负载型钛凝胶的制备及其吸附去除三价砷的性能 孙晔洋, 周畅, 甘永海, 吴兵党, 张淑娟 (5460)
一体式短程硝化-厌氧氨氧化工艺启动过程的亚硝酸盐调控 左富民, 郑蕊, 隋倩雯, 钟慧, 陈彦霖, 魏源送 (5472)
生物炭和秸秆还田对紫色土旱坡地土壤团聚体与有机碳的影响 邓华, 高明, 龙翼, 赖佳鑫, 王莹燕, 王子芳 (5481)
紫色土旱坡地不同坡位土壤有机碳组分含量对施肥管理的响应 徐曼, 余添, 王富华, 王丹, 王莹燕, 杨文娜, 高明, 王子芳 (5491)
南阳盆地东部山区土壤重金属分布特征及生态风险评估 赖书雅, 董秋瑶, 宋超, 杨振京 (5500)
城郊农田土壤多环芳烃污染特征及风险评估 张秀秀, 卢晓丽, 魏宇宸, 朱昌达, 潘剑君 (5510)
我国东部沿海地区蔬菜中重金属累积分布特征及居民膳食暴露评估 孙帅, 耿柠波, 郭崔崔, 张保琴, 卢宪波, 张海军, 陈吉平 (5519)
典型矿区周边农业用地农产品安全风险及影响因素 霍彦慧, 王美娥, 谢天, 姜蓉, 陈卫平 (5526)
稻田土壤 Cd 污染与安全种植分区: 以重庆市某区为例 曹淑珍, 母悦, 崔敬鑫, 刘安迪, 程先, 符远航, 魏世强, 张进忠 (5535)
镉污染大田条件下不同品种水稻镉积累的特征及影响因素 王宇豪, 杨力, 康愉晨, 陈小红, 彭杰, 李佳欣, 陈文清 (5545)
纳米膜覆盖对畜禽粪便好氧堆肥进程及恶臭气体排放的影响 李永双, 孙波, 陈菊红, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮 (5554)
《环境科学》征订启事 (5108) 《环境科学》征稿简则 (5151) 信息 (5249, 5263, 5283)

成都市地表水天然水化学变化特征及影响因素

许秋瑾¹, 赖承钺², 丁瑶², 王照丽², 程中华³, 于涛^{3*}

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 成都市环境保护科学研究院, 成都 610072; 3. 扬州大学环境科学与工程学院, 扬州 225217)

摘要: 为揭示大型城市对地表水天然水化学的影响, 于2019年春开始对长江上游岷、沱江流域成都段河流进行了每月采样监测, 同时采集成都市57个污水处理厂进出口水样, 测试所有样品的主要离子等水化学参数, 并与搜集的历史岷、沱江数据对比。结果表明, 成都地表水天然水化学目前仍是中-低矿化度水, 水化学类型为重碳酸盐钙组水, 是流域碳酸盐岩风化作用决定的天然水化学特征, 同时受硅酸盐和蒸发岩风化的影响。成都地表水天然水化学表现出明显的月变化特征, 即枯水期主要离子和矿化度质量浓度高而丰水期质量浓度低, 反映出点源影响特征; 空间上城市下游主要离子和矿化度高于城市上游, 而且支流流域高于干流流域, 反映出明显的城市影响。模拟计算等进一步分析显示, 城市活动是成都地表水天然水化学变化的主要驱动因素, 表现在污水排放对水体 Cl^- 和 Na^+ 升高的显著贡献, 和人为酸性气体排放导致的水体总硬度/碱度 > 1 。对比岷、沱江20世纪60年代天然水化学数据说明, 目前水体 Cl^-/Na^+ 比已显著升高, 尽管水体尚未出现天然水化学性质的根本变化, 但已表现出一定的盐渍化趋势。作为距长江源头最近的特大型城市, 成都市对长江水系天然水化学的影响及其环境效应值得进一步关注。

关键词: 地表水; 大型城市; 天然水化学; 水环境; 影响因素

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)11-5364-11 DOI: 10.13227/j. hjkx. 202103156

Natural Water Chemistry Change in the Surface Water of Chengdu and Impact Factors

XU Qiu-jin¹, LAI Cheng-yue², DING Yao², WANG Zhao-li², CHENG Zhong-hua³, YU Tao^{3*}

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Chengdu Academy of Environmental Sciences, Chengdu 610072, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225217, China)

Abstract: To investigate the impact of megacities on the chemistry of surface waters, monthly sampling and monitoring were conducted in the Chengdu section of the Minjiang and Tuojiang River basin, corresponding to the upper reaches of the Yangtze River since the spring of 2019, including the influent and effluent water samples from 57 sewage treatment plants in Chengdu. All the samples were analyzed for major ions and other water chemistry parameters, and compared with the historical data of the Minjiang and Tuojiang River. The results showed that the Chengdu surface water still presented a natural chemistry with medium-low total dissolved solids (TDS), and calcium bicarbonate chemistry type, which is the natural consequence of the weathering of carbonate rocks in the basin effected by the weathering of silicates and evaporites. The natural water chemistry of the surface waters in Chengdu presented monthly variation, i. e., the concentration of major ions and TDS was higher in the dry season compared to the wet season, reflecting the variations of point source. Spatially, the concentration of major ions and TDS downstream of the city was higher than those in the upper reaches, and the concentration in the tributary was higher than that in the mainstream, which may reflect urban influence. Further analyses, such as simulation calculations, indicated that urban activities were the major driving factor for the chemistry change in the surface waters in Chengdu, which is evidenced by the significant contribution of the sewage discharge to the elevated Cl^- and Na^+ and the ratio of hardness/alkalinity > 1 from anthropogenic acid gas emissions. A comparison with the water chemistry of the Minjiang and Tuojiang River in the 1960s indicated that, the current Cl^-/Na^+ ratio has significantly increased, which has been evidenced by a salinization trend. As a megacity nearest to the source of the Yangtze River, the impact of Chengdu on the natural water chemistry of the Yangtze River system and its environmental effects deserves more attention.

Key words: surface water; megacity; natural water chemistry; water environment; impact factor

天然水在循环过程中不断地与环境中的各种物质接触形成水体的天然溶质, 因此地表水体实际上是一种成分复杂的溶液。分析表明, 天然水中含有的物质几乎包括了元素周期表中所有的化学元素, 但水中主要离子成分为 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} , 即天然水体中常见的八大离子^[1], 这些成分占天然水中离子总量的 95%~99%, 是所有天然水体自然形成的主要溶质成分, 也称为水体的天然水化学成分。天然水化学是水体与自然界岩石、土壤等长期相互作用的结果, 同时受流域地质地理、气候、水文和生物等因素的影响^[2]。自“人类世”以来, 天然水体越来越受到人为活动的作

用, 对天然水体溶质成分产生了深远的影响^[3]。天然水化学是所有地表水体的基本性质, 同时决定着天然水体的基本化学性质及其使用功能, 以天然水体中所含的基本离子作为背景值, 可以判断人类活动对水体的影响程度, 以便及时采取相应措施, 保护水体自然水质, 保障其使用功能和生态服务功能, 以维持人类发展和自然的协调。

由于近几十年来水体污染问题成为环境领域关

收稿日期: 2021-03-17; 修订日期: 2021-05-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(41871079); 成都市生态环境局专项科研项目(KY2019006)

作者简介: 许秋瑾(1970~), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为水环境科学, E-mail: xuqj@craes.org.cn

* 通信作者, E-mail: yutao0325@sina.com

注的主要问题,国内对天然水化学及其变化的研究不够;尤其是在全球水体盐渍化的背景下,天然水化学变化涉及的环境及健康等问题更广泛^[4].成都市作为长江经济带上游城市经济群中的重要一极,是距长江源头区最近的特大型城市,经济发达人口众多,城市活动对河流水质产生很大影响,这方面已有较多研究^[5],但此类大城市对河流天然水化学影响的研究目前尚未见报道.成都市河流不仅具有城市生态功能,还担负城市生活取水的功能,而天然水化学的变化对水生态和人体健康产生的影响是更为敏感的环境问题,因此,从天然水化学变化的角度研究城市活动对河流水质的影响是城市水环境研究中不可忽视的内容.

本研究以长江上游水系岷、沱江流域成都城市段地表水为主要对象,揭示河流天然水化学基本特征、时空变化情况及城市活动对河流天然水化学的影响特征,以期为城市河流水环境、水生态及饮用水健康的综合管理提供科研基础.

1 材料与方法

1.1 研究区水系及采样点

研究区位于成都平原的第四纪冲洪积物之上.

成都地表水属于长江水系上游区,区内水系发达,从来源和流域范围可划分为沱江流域、锦江流域(岷江内江流域)和金马河流域(岷江外江流域),其中锦江流域和金马河流域合为岷江流域(图1),流域面积为9 169 km²,占全市面积的64%;沱江流域面积为5 166 km²,占36%.研究区范围基本覆盖岷江和沱江流域的成都段水系,干流主流域设采样点54个,支流小流域采样点共120个(图1中小级别支流未显示),监测采样点布设尽可能对应于流域的国控、省控及市控监测断面,同时也兼顾对小支流流域水系的采样.本研究于2019年4月开始对成都地表水系进行了为期1 a的采样监测工作,地表水采样点见图1.

1.2 样品分析测试

水样的pH和电导率等参数现场使用水质分析仪(HQ30D)测试.所有水样冷藏保存后送实验室,经0.45 μm的醋酸纤维微孔滤膜过滤后做主要离子水化学测试.其中K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻和SO₄²⁻主要离子用离子色谱仪(Shimadzu, HIC-SP)测试, HCO₃⁻用酸碱指示剂滴定法^[6]测试,总硬度和总碱度分别采用EDTA滴定法(GB 7477-87)和酸碱指示剂滴定法^[6]测试;TDS为主要离子之和,所



图1 成都市地表水系及采样点位置示意

Fig. 1 Surface water systems and sampling sites in Chengdu

有水样均有平行样且有重复测试,相对标准差 < 20%; 经检验每个水样阴阳离子当量之和基本平衡,数据质量满足研究需要.

1.3 数据处理

主要离子质量浓度总体特征以均值和标准差表达. 根据水化学理论计算分析地表水水化学类型,以 Gibbs 图和 Piper 图等水化学原理表达水化学成因和特征. 统计比较等检验的显著水平为 0.05, 数据计算和统计分析在 Excel 和 SPSS 中完成.

为了探讨污水排放对地表水水化学的影响,对成都市 57 个污水处理厂的进口和出口水进行了采样测试,其中生活污水处理厂 19 个,生活污水和部分工业废水混合的污水处理厂 32 个,工业废水为主的污水处理厂 6 个; 使用 PHREEQC 软件对成都市排放污水和地表水混合后产生的影响进行了模拟计算. 模拟计算过程如下:

$$\rho_{混} = (\rho_{均} \times V_{总} \times n + \rho_0 \times V_0) / (V_{总} \times n + V_0)$$

(1)

式中, $\rho_{混}$ 为污水混入自然水体后某离子的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $\rho_{均}$ 为污水中某离子的平均质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $V_{总}$ 为污水处理厂年排放量 (亿 m^3); ρ_0 为地表水水体中某离子的平均质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V_0 为成都地表水水资源量年均值 (亿 m^3); n 为进入地表水体的污水比例 (设为 50%、80% 和 100% 3 个不同情景).

2 结果与讨论

2.1 成都地表水天然水化学基本特征及时空变化

2.1.1 天然水化学基本特征

成都市地表水天然水化学指标的统计结果见表 1. 结果显示,水体 pH 为 7.11 ± 0.26 , 属于中性水,在通常的地表水 pH 范围内; 水体硬度为 $(172.15 \pm 43.69) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 属于软-中硬水,和长江中上游水体硬度基本一致; TDS 为 $(310.57 \pm 85.83) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 属于中-低矿化度水,但高于世界河水的平均值 ($283 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) [7]. 主要离子中 Na^+ 和 Cl^- 平均浓度均较低,

总体上体现了长江中上游的较低矿化度的天然水化学特征 [8], 同时也表明, 和我国中东部一些城市河流相比 [9,10], 成都地表水目前受人为影响相对较小.

表 1 成都地表水水化学年均统计特征/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 Statistics of the annual average water chemistry of the surface water in Chengdu/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

水化学指标	样本量/个	最小值	最大值	均值	标准差
pH(无量纲)	202	6.54	7.97	7.11	0.26
K^+	202	1.00	8.87	3.38	1.52
Na^+	202	2.33	107.0	11.27	11.27
Ca^{2+}	202	30.30	107.0	52.75	14.29
Mg^{2+}	202	6.44	17.80	10.56	2.19
Cl^-	202	0.73	47.70	9.34	7.59
SO_4^{2-}	202	15.80	275.0	40.59	26.81
HCO_3^-	202	70.00	401.0	182.68	48.02
总硬度	162	105.00	339.0	172.15	43.69
总碱度	162	57.00	329.0	149.69	41.08
TDS	202	180.78	664.94	310.57	85.83

成都地表水天然水化学类型统计结果见表 2. 研究区河水总阳离子当量浓度 TZ^+ 变化范围为 $3.63 \sim 5.01 \text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $4.10 \text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$, 远高于世界河流平均值 ($1.25 \text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$) [11]; 河水总阴离子当量浓度 TZ^- 变化范围为 $3.85 \sim 4.99 \text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $4.10 \text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$, 阴阳离子当量基本平衡. 其中优势阳离子为 Ca^{2+} , 占阳离子总量的 64.4%, 优势阴离子为 HCO_3^- , 占阴离子总量的 73.0%, 因此成都市地表水化学类型属于重碳酸盐钙组水; 由于成都地表水水体的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 当量浓度 < $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$ 当量浓度, 根据阿列金水化学分类, 成都地表水天然水化学类型为重碳酸盐钙组 II 型水 ($\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$), 这也是我国地表淡水较常见的天然水化学类型, 尤其是长江流域中上游地区 [12, 13]. 除了优势离子 Ca^{2+} 外, 阳离子中的 Mg^{2+} 的比例最高 (占 21.5%), Na^+ 次之 (占 12.0%), K^+ 最低 (占 2.1%); 而阴离子中除了优势的 HCO_3^- 外, SO_4^{2-} 比例最高 (占 20.6%), Cl^- 最低 (6.4%), 说明成都市地表水体总体上仍是矿化度较低的正常状态, 尚未达到明显的盐渍化.

表 2 成都地表水主要离子当量组成

Table 2 Major ion equivalent composition of the surface water in Chengdu

水化学指标	质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	当量浓度/ $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$	阳离子 / $\sum$ 阳离子 / %	阴离子 / $\sum$ 阴离子 / %
K^+	3.38	0.09	2.1	
Na^+	11.27	0.49	12.0	
Ca^{2+}	52.75	2.64	64.4	
Mg^{2+}	10.56	0.88	21.5	
Cl^-	9.34	0.26		6.4
SO_4^{2-}	40.59	0.85		20.6
HCO_3^-	182.68	3.00		73.0
$\sum$ 阳离子		4.10		
$\sum$ 阴离子		4.10		

2.1.2 成都地表水天然水化学时空变化特征

成都地表水天然水化学月变化统计结果显示,河水 pH 全年没有明显的变化,但主要离子和其它水化学参数年内变化幅度较大,且有明显的季节性变化(图 2)。总体上,主要离子浓度均是枯水期(4、5 和 12 月)较高而丰水期较低(6~10 月),总硬度、总碱度和 TDS 与主要离子的月变化趋势基本上一致,其中 TDS 的季节变化特征更为显著。枯水期主要离子浓度较丰水期高体现

了明显的点源特征;此外,对于受人为活动影响较显著的离子,如 Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等^[14],在不同水期之间表现出更强的变异性,而 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的变异系数相对较小(图 2),说明了点源排放(城市活动)对成都地表水主要离子的明显影响。这一特征表明,尽管目前成都地表水天然水化学尚未发生显著的类型变化,但已明确受到了人类活动的影响。具体影响机制下文将进一步讨论。

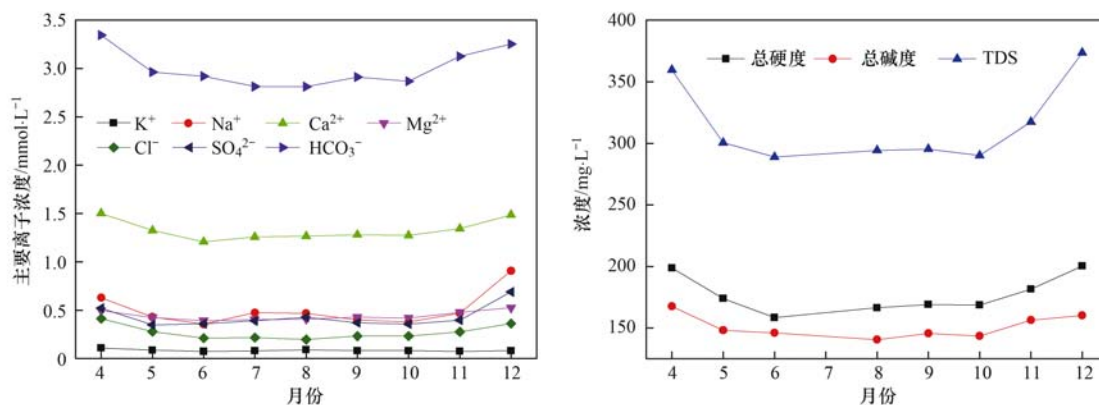


图 2 成都地表水天然水化学季节变化特征

Fig. 2 Seasonal variations in the natural water chemistry in Chengdu surface waters

水化学主要离子空间上的变化也可以说明人为影响。从图 3 不同河段阴阳离子变化范围及变化趋势可以看出,下游河段的阴阳离子普遍高于上游,其中阴离子中的 Cl^- 和阳离子中的 Na^+ 表现得较其它

离子更为显著。图 3 还显示出 Cl^- 和 Na^+ 在下游的变化幅度均高于上游。主要离子尤其是 Cl^- 和 Na^+ 从上游到下游的变化特征和趋势说明地表水体流经人口密集的大城市后受到显著影响。

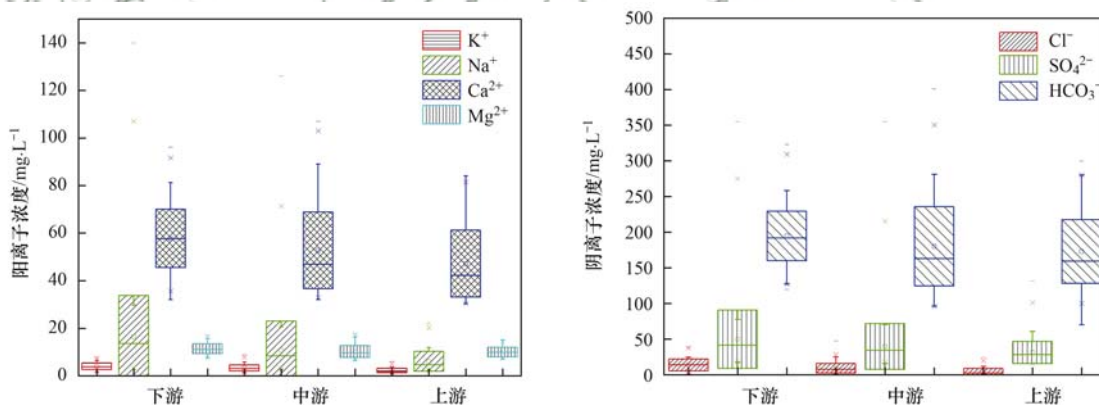


图 3 成都地表水不同河段阴阳离子变化

Fig. 3 Changes in anions and cations at different river sections in Chengdu surface waters

通过支流小流域和全流域的主要离子对比可进一步说明人为影响的差异。图 4 是根据成都地表水全流域和 4 个小流域的全年采样均值统计结果的水化学三角图^[15],结果对比显示:大流域和小流域的优势阳离子均为 Ca^{2+} ,优势阴离子均为 HCO_3^- ,水化学类型属于 Ca-HCO_3 ,说明成都地区整个水体的基本天然水化学类型没有发生根本的变化,但 4 个支流小流域相对全流域数据在三角图中的位置均有

明显偏移。在阳离子三角图中,小流域的数据向($\text{K}^+ + \text{Na}^+$)端元偏移,阴离子三角图中向 Cl^- 或 SO_4^{2-} 端元偏移(图 4),这同样说明水体受到人为影响而产生的变化。通常受到人为影响的河流其 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的响应更为敏感^[14],在水化学变化上的表现也更为明显。此外,位于成都市主城区下游的鹿溪河小流域,其水化学数据在阴阳离子三角图中的位置相对大流域平均值偏移最大,这进一步说明,在污染

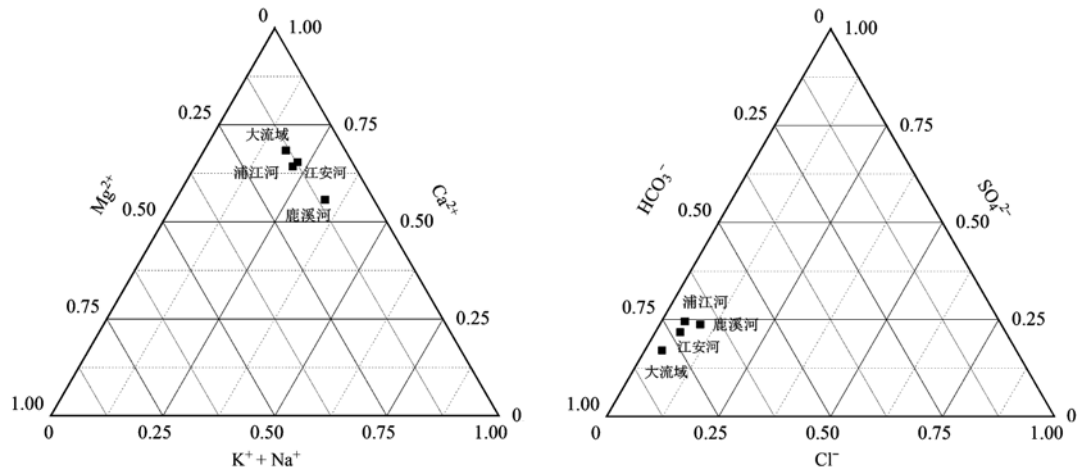


图4 支流小流域和全流域水化学特征对比

Fig. 4 Comparison in water chemistry between tributary and mainstream watersheds

较重的小流域其天然水化学特征已经受到人口密集的城市活动更明显的影响。

2.2 成都地表水天然水化学成因分析

Gibbs 根据世界地表水水化学分析结果总结了天然水化学的 3 个主要成因,即岩石风化、大气沉降和蒸发浓缩作用^[16]。图 5 是成都市地表水 Gibbs 图计算结果,从中可知,成都市地表水所有取样点的水化学特征均落在岩石风化区内,说明岩石风化作用是成都地表水中溶质成分的主要来源,这一判断也符合我国大部分水体包括长江中上游水体水化学特征的基本情况^[17]。

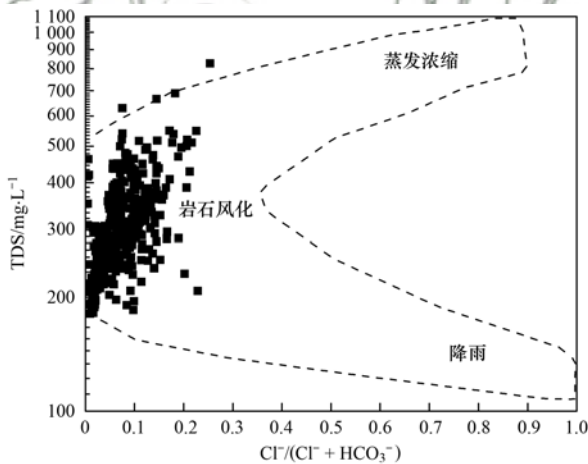


图5 成都市地表水 Gibbs 图

Fig. 5 Gibbs model of Chengdu surface waters

水体的 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 和 HCO_3^- 的关系、及 ($\text{K}^+ + \text{Na}^+$) 和 Cl^- 的比例关系可以进一步判断主要离子来源的岩石类型(图 6)^[18]。从图 6(a) 可以看出,除了个别点,大部分水样点的 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 和 HCO_3^- 均分布于 1:1 线附近,说明这些主要离子主要受控于流域碳酸盐岩的风化作用。自然过程中碳酸盐岩的风化是大气中的二氧化碳溶于水后对碳

酸盐岩的侵蚀导致 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 进入水体,因此这一过程产生的 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 和 HCO_3^- 当量比理论值应为 1:1。但图 4 中大部分样点均在 1:1 线的上方,说明水体中 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 除了自然状态下受大气中二氧化碳的影响外,还受到人为输入酸性物质的影响,并导致了流域碳酸盐岩的加速侵蚀风化,使 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 的当量大于自然风化作用下的 HCO_3^- 当量。进一步分析图 6(a) 中位于 1:1 线下方的一些水样点发现,这些点均位于流域的中上游,说明中上游水体的硬度相对下游较低,这也是上游水体受人为活动影响较下游小的一个表现,同样也说明水体经过城市区域后受到了显著影响。

图 6(b) 为水样 ($\text{K}^+ + \text{Na}^+$) 和 Cl^- 的比例关系,可以看出大部分数据点接近 1:1 线,说明这些离子主要来源于蒸发岩(沉积岩)的风化作用;但基本上所有水样点均在 1:1 线的上方,且有些值远高于 1:1 线,说明这些离子也明显受到人为因素的影响,尤其是 Na^+ 和 Cl^- ,这两种代表水体盐渍化程度的典型离子最易受到人类活动的影响^[14]。图 6(b) 中远大于 1:1 线的样点基本位于成都市下游,说明接受了来自市区大量人口排放的结果,进一步说明下游水体较上游水体受人为因素影响更大的判断。需要注意的是,图 6(b) 中出现了 3 个水样点(8 月采样下游的桃英渡站和应天寺站一带,12 月石头堰站),其 ($\text{K}^+ + \text{Na}^+$) 质量浓度异常高,需要结合流域情况进一步查明是否特殊排放导致的结果,这也是对天然水化学影响分析的重要研究内容。

Gaillardet 等^[19]的研究提出利用 ($\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$) - ($\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$) 和 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$) - ($\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$) 端元变化识别碳酸岩、硅酸岩和蒸发岩风化作用,该理论深化了对岩石风化过程的认识。理论上,来自硅酸盐岩风化产生的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 摩

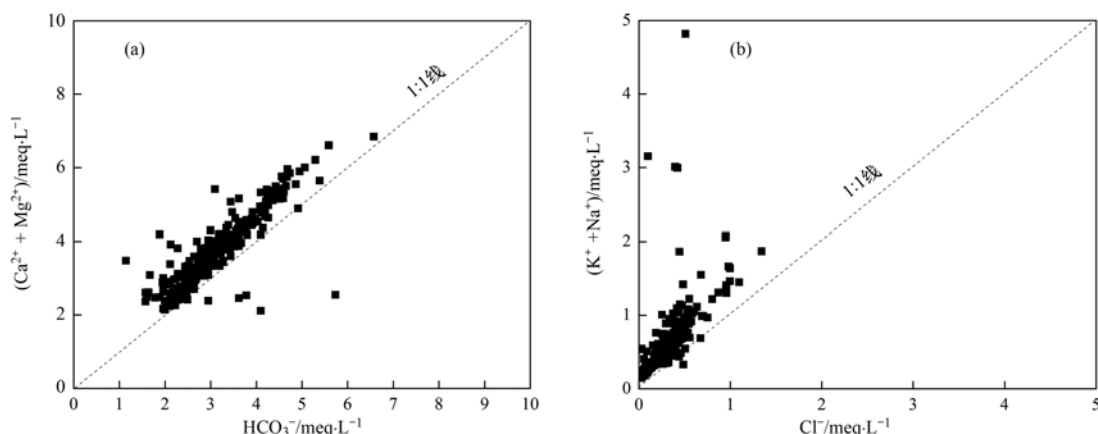


图6 成都地表水 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - \text{HCO}_3^-$ 及 $(\text{K}^+ + \text{Na}^+) - \text{Cl}^-$ 的关系

Fig. 6 Relationship between $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - \text{HCO}_3^-$ and $(\text{K}^+ + \text{Na}^+) - \text{Cl}^-$ in Chengdu surface waters

尔比值分别为 0.35 ± 0.15 、 2.0 ± 1 和 0.24 ± 0.12 , 碳酸盐岩风化产生的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 摩尔比值分别为 50、120 和 10 左右. 根据成都市地表水主要离子月均值计算的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 的摩尔比值分别为 2.81、6.39 和 0.93, 水化学特征值处于碳酸盐岩和硅酸盐岩之间(图7), 说明除了受碳酸盐岩风化的控制作用外, 还受到硅酸盐风化的影响, 这与研究区上游的岩性分布情况一致^[20]. 这一点可以通过对比水体的 $(\text{K}^+ + \text{Na}^+)/\text{Cl}^-$ 比值进一步说明: 通常当地表水的阳离子受流域蒸发岩控制时, 其 $(\text{K}^+ + \text{Na}^+)/\text{Cl}^-$ 当量比值接近 1, 而成都地表水的 $(\text{K}^+ + \text{Na}^+)/\text{Cl}^-$ 比值均大于 1, 平均值为 1.20, 说明 Cl^- 不足以平衡 K^+ 和 Na^+ , 多出部分的 K^+ 和 Na^+ 则来自流域其它岩石的风化作用, 即钠长石和钾长石等硅酸盐岩的风化产物, 这也是长江中上游硅酸盐岩分布的一个体现. 有研究表明, 我国主要河流如长江、黄河等主要受流域碳酸盐岩和蒸发岩风化作用的控制, 而受硅酸盐风化作用的影响较小^[17], 这一结论与成都地表水的主要离子水化学特征也是相符的. 需要说明

的是, 尽管成都地区没有蒸发岩的分布, 但其天然水体中的主要离子受到来自长江上游乃至源头地区分布的蒸发盐岩风化作用的影响^[20], 尤其是对地表水中 K^+ 和 Na^+ 的影响, 及阴离子中 Cl^- 的影响.

综上, 成都地表水重碳酸盐钙型水的天然水化学特征主要是流域岩石风化作用控制的结果, 并且流域碳酸盐岩的风化作用是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的主要来源. 事实上, 长江流域地表水以 $\text{C}_{\text{Ca}}^{\text{II}}$ 水化学类型分布最广, 分布区域占流域面积的 62.0%, 但长江流域水系水化学类型源头为重碳酸盐钠组水, 明显受蒸发盐的影响^[21], 因此也影响到其下游的成都地区地表水系.

2.3 人为活动对天然水化学的影响

2.3.1 流域污水排放对地表水水化学的影响

污水处理厂进出口水样的主要离子、总硬度和总碱度等水化学参数的测试和统计结果列于表3. 结果显示, 不同类型的污水处理厂进出口污水的 pH 均没有显著变化, 进出口 pH 总平均为 7.15, 和地表水 pH 也接近, 但污水进出口的总硬度、总碱度和离子总量均显著高于地表水. 污水进出口的各主要离

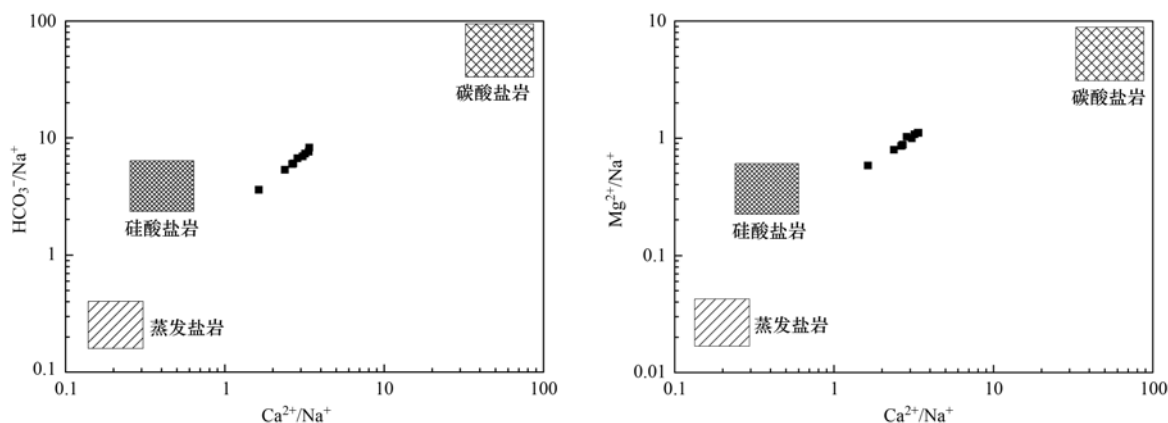


图7 成都地表水 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ 及 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 与 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 的关系

Fig. 7 Relationship between $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ and $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$, and $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ in Chengdu surface waters

子质量浓度也均高于成都地区地表水的平均值. 生活污水处理厂中, 入口和出口水相比, 多数离子没有明显变化, 但 SO_4^{2-} 明显升高, 可能是污水处理过程中加入了絮凝剂造成的, 而 HCO_3^- 质量浓度出口水显著低于进口水, 可能是生物降解过程消耗无机碳源所致. 生活污水和部分工业废水混合的处理厂中, 其出口和入口的主要离子变化情况和生活污水处理厂基本一致, 出口污水中的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 较进口有所

升高, 这两种离子通常是地表水体发生盐渍化特征的主要离子. 以工业废水为主的处理厂, 除了 Mg^{2+} 和 HCO_3^- , 其它主要离子在污水出口都有显著的升高. 如果从天然水化学类型的角度看, 工业废水为主的排放污水完全偏离了淡水水化学的特征, 而具有类似咸水或海水的特征, 如污水中的 Cl^- 是其优势阴离子, Na^+ 是优势阳离子(表 3), 这也说明工业废水的排放对地表水体主要离子水化学的影响更为显著.

表 3 成都市污水处理厂污水水化学特征

Table 3 Water chemistry of wastewater from wastewater treatment plants in Chengdu

污水类型	污水性质	pH	电导率 / $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	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^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	HCO_3^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	总硬度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	总碱度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
生活污水	进水	7.22	743.3	12.1	39.5	71.8	12.7	51.3	42.9	302.2	246.7	278.3
	出水	7.31	710.0	9.9	39.0	72.6	12.1	51.4	61.7	189.6	240.6	175.7
生活+工业废水	进水	7.15	773.7	14.1	134.0	78.4	14.1	166.5	83.3	266.5	279.1	258.3
	出水	7.26	751.2	11.4	124.0	78.4	12.9	174.7	98.6	166.1	282.8	162.1
工业废水为主	进水	6.97	784.0	5.9	28.0	61.8	8.2	27.8	64.7	279.0	252.0	279.0
	出水	7.03	793.0	26.7	223.0	70.1	0.2	218.0	173.0	188.0	223.0	188.0

通常地表水中的 K^+ 除了来自蒸发岩风化还来源于钾长石和云母的风化, Na^+ 除了来自蒸发岩还来源于钠硅酸盐的风化. 成都地表水中 K^+ 质量浓度较低, 仅占阳离子总量的 2.1%, 而 Na^+ 占阳离子总量高达 12%, 由于研究区内无蒸发岩出露, 但水体

Na^+ 与 Cl^- 显著相关($r=0.75, P<0.05$), 且 Cl^-/Na^+ 摩尔比均值为 0.54, 接近污水中的 Cl^-/Na^+ 摩尔比值 0.6^[14], 说明成都地表水中的 Na^+ 除了岩石风化来源外, 还有人为来源, 如工业废水、生活污水的排放. 以下用排放污水的 Gibbs 图进一步说明(图 8).

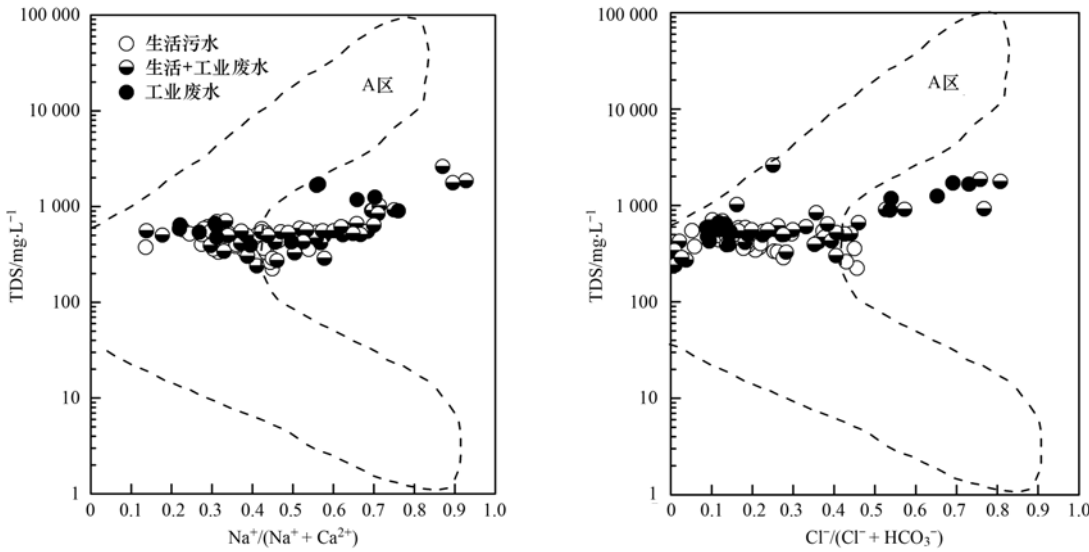


图 8 成都污水处理厂排放水的 Gibbs 图

Fig. 8 Gibbs diagram of the discharged water from Chengdu wastewater treatment plants

Gibbs 图主要用于判断天然水化学的控制作用, 此处根据污水主要阴阳离子及 TDS 浓度统计的 Gibbs 图说明污水水化学的特征及与地表水的差异. 从图 8 中可以看出, 和地表水相比, 污水处理厂排放的污水在 Gibbs 图上的位置明显向右上方偏移, 说明污水的 Cl^- 和 Na^+ 等在主要离子中的比例远高于地表水且 TDS 显著变高, 这说明污水的盐渍化趋势更为显著. 其中生活污水主要落在 Gibbs 图

的中部区域, 说明其水化学特征基本保持了天然水受化学岩石风化控制的基本特征, 但 TDS 明显升高; 而混入工业废水的生活污水, 尤其是以工业废水为主的排放, 其数据点明显偏向 Gibbs 图的 A 区(图 8), 这通常是蒸发浓缩作用控制的地表水水化学特征(如海水等), 这一变化充分说明受人为活动影响的污水已经显著改变了天然水化学的基本特征, 这类污水的排放对地表水体的天然水化学必将

产生显著影响.

为了量化说明城市污水排放对地表水天然水化学的影响,根据(1)式模拟计算了排放污水进入地表水后的水化学特征.模拟计算基于以下假设:①将成都市污水处理厂年排放量与成都市地表水年水资源量混合;②由于此处是针对主要离子中的

Na^+ 和 Cl^- 进行的模拟,在污水和地表水混合过程中没有沉淀或者气体生成,即简单的溶液混合没有使主要离子量发生变化的化学或物理反应;③对污水处理厂年污水排放总量的 50%、80% 和 100% 进入地表水混合 3 种情景假设分别进行讨论.模拟计算结果见表 4.

表 4 污水与地表水混合模拟计算结果

Table 4 Simulation calculation for the mixture of the wastewater and surface water

模拟离子	地表水离子平均质量 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	50% 污水进入地表水后离子 质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	80% 污水进入地表水后离子 质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100% 污水进入地表水后离子 质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Na^+	11.27	15.36	17.59	18.99
Cl^-	9.34	13.08	15.12	16.40

从表 4 可以看出,混合后的 Na^+ 和 Cl^- 质量浓度均有明显升高,而且随着混入污水比例的增加,对地表水离子的影响也越来越大,如果只有 50% 的污水进入地表水则可使 Cl^- 质量浓度升高 40%; 如果假设 100% 污水进入地表水,则可使地表水 Cl^- 质量浓度几乎升高一倍,这还是对统计的污水年排放总量(本研究中调查统计的 57 个污水处理厂的结果)占成都市地表水资源总量(按年均 85 亿 m^3 计)的 13% 的模拟计算结果,如果统计成都市所有污水排放,那么随着污水排放量的增加,将对地表水产生更大的影响.此外,从表 4 中可以看出,污水排放对地表水体中 Cl^- 的影响程度更大,说明地表水体 Cl^- 对流域污水排放的影响更为敏感,这和现有的研究^[22] 和观察结果也是一致的.混合模拟计算说明,人为活动排放的污水是地表水主要离子浓度升高的一个重要驱动因素,也说明大型城市在天然水资源使用和循环过程中对水体水质产生的巨大影响,是地表水水体发生盐渍化趋势的主要驱动因素之一.

2.3.2 酸性物质排放对地表水水化学的影响

流域中参与岩石化学风化反应的主要酸性物质包括碳酸和硫酸,其中自然状态下主要是碳酸的作用.碳酸主要来源包括大气 CO_2 以及土壤中有有机质分解生成的 CO_2 等在水中的溶解,而硫酸主要来源于人为活动产生的硫氧化物排放.硫酸参与的岩石化学风化过程可以用来表征人类活动产生的酸性物质对流域加速侵蚀过程的影响.在水环境的地球化学研究中,可以用水体的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 当量比值和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 当量比值关系来判断说明硫酸参与岩石化学风化的程度.理论上,当只有碳酸即自然状态下 CO_2 溶解产生的酸性物质参与流域碳酸盐岩风化作用时,水体的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 当量比值接近 1,但是此时不产生 SO_4^{2-} ,因此 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 当量比值为 0; 如果仅硫酸参与流域碳酸盐

岩溶解时,则 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 当量比值为 1,而 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 的当量比值为 2. 如果硫酸与碳酸二者共同参与碳酸盐岩溶解,那么水体的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 当量比值为 0.5,而 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 的当量比值为 1.5^[9]. 成都地表水月均值的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 关系统计结果如图 9 (a) 所示,图中结果显示,成都市地表水的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 当量比均值分别为 1.18 和 0.28,远在图中石膏溶解线上方,表明除了大气中 CO_2 的侵蚀作用,还有明显的硫化物酸性物质广泛参与了流域碳酸盐岩的化学风化过程,对流域的加速侵蚀起了重要的驱动作用.

如前所述,在自然条件下,由于流域岩石风化主要是大气 CO_2 溶解形成的碳酸主导,所以水体天然水化学形成过程中的总硬度对碱度之比接近 1:1,即 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 当量比 = 1; 而受到人为影响后,有城市活动排放的酸性物质对流域岩石产生了加速侵蚀作用,则水体中的总硬度/碱度(当量比) > 1. 根据成都地表水监测采样结果的统计,计算对比了全流域和小流域的总硬度/碱度变化情况 [图 9(b)],发现全流域平均值为 1.17,说明已有人为酸性物质的影响; 而小流域的比值高于全流域平均值,其中浦江河总硬度/碱度值最高为 1.7,这一方面说明了其天然水化学在岩石自然风化的基础上明显叠加了人为活动排放的酸性物质的影响,另一方面也反映出小流域对人为活动的影响更为显著,这也和前面对主要离子变化情况的分析结果是一致的.

2.4 成都地表水与岷、沱江历史天然水化学的对比

为了进一步说明成都地表水天然水化学的历史变化情况,本研究收集到岷、沱江流域 20 世纪 60 年代主要离子数据^[23],并与本研究中代表目前成都地表水水化学特征的情况作对比(表 5),探讨成都地表水天然水化学的变化趋势和变化程度.

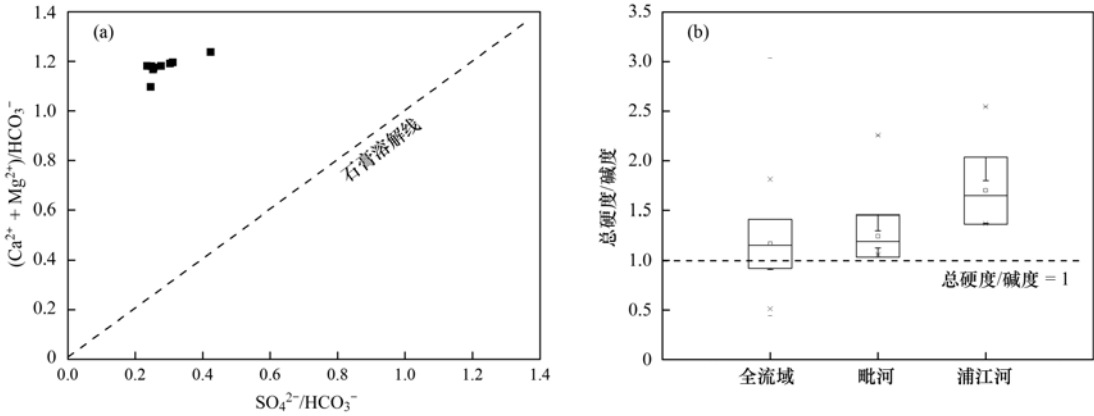


图9 成都地表水 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 的关系及总硬度-碱度关系对比

Fig. 9 Relationship between $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ and comparison between total hardness and alkalinity in Chengdu surface waters

表5 20世纪60年代岷、沱江流域天然水化学特征及与目前对比/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 5 Natural water chemistry in the Minjiang and Tuojiang River basin between 1964-1968 and the present study/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

河流	站点	年份	时期	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	离子总量	水化学类型
岷江	高场	1964 ~ 1968	枯水期	36.44	9.89	8.26	2.07	21.37	143.85	222.15	$\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$
			丰水期	26.22	5.35	4.58	0.44	8.51	103.66	148.76	$\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$
			全年	31.25	7.46	6.32	1.14	14.00	123.45	183.86	$\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$
沱江	李家湾	1964 ~ 1968	枯水期	48.81	13.35	11.66	10.30	27.91	193.04	307.34	$\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$
			丰水期	36.04	5.79	7.36	6.15	11.61	135.32	201.85	$\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$
			全年	43.73	9.69	11.27	10.54	19.46	168.29	263.41	$\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$
成都地表水	成都地区	2019	枯水期	57.47	11.76	15.41	12.42	51.52	197.84	350.18	$\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$
			丰水期	50.80	9.96	9.89	7.81	37.20	173.85	292.61	$\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$
			全年	52.75	10.56	11.50	9.84	40.59	182.7	310.82	$\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$

从表5中20世纪60年代与2019年成都地表水主要离子和TDS的对比看出,成都地表水水化学类型和60年前的岷、沱江流域没有发生变化,仍是重碳酸盐钙型水,但主要离子质量浓度普遍有了明显升高.例如,和20世纪60年代岷江流域对比,目前成都地表水的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 分别升高了0.7和0.4倍,硬度升高了0.6倍;升高最显著的离子是 Cl^- ,较60年前升高了7.4倍,其次是 SO_4^{2-} 和 Na^+ ,分别升高了1.9和0.8倍,离子总量即TDS较60年前升高了0.7倍.尽管升高幅度仍低于某些长江中下游城市河流^[24],但这一现象发生在近于长江源头的中上游水系,因此成都地表水主要离子普遍升高的现象值得引起重视,尤其是 Cl^- 和 SO_4^{2-} .前面已经分析,成都地表水主要离子的变化主要是城市活动导致的,如城市污水的排放和酸性气体(如硫氧化物)排放的结果,历史水化学数据的对比进一步证实了这一点,其结果是地表水体中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的显著升高.

从主要离子在不同水期的质量浓度变化对比看(表5),不论丰水期还是枯水期,成都地表水目前的主要离子质量浓度均高于20世纪60年代的岷、沱

江水体,而且丰水期主要离子升高的幅度普遍大于枯水期,说明目前流域状态下,丰水期对流域侵蚀更强,导致进入水体的离子也更多.但也不能排除另外一种情况,即枯水期城市排放的污水由于流量小,水体流动性低而蓄积在小流域中,随着丰水期流量增大,污水随径流进入下游水体导致主要离子浓度升高.具体原因需要进一步的数据资料分析.

地表水体中的 Cl^-/Na^+ 比值不仅可以反映水化学变化情况,而且对水环境变化也有重要的指示意义.成都地表水是典型的河流淡水,自然条件下 Cl^- 和 Na^+ 质量浓度较低,不是河流主要离子的优势组分.但对两种离子的长期变化趋势分析发现,它们是成都地表水体中浓度升高最快的阴阳离子(表5),且两种离子变化趋势也有显著相关性,而且 Cl^-/Na^+ 比值也有显著的升高趋势.对比发现,20世纪60年代岷、沱江 Cl^-/Na^+ 比平均值为0.37,而目前成都地表水的 Cl^-/Na^+ 比值为0.54,升高了46%.尽管该比值目前仍低于全球河流平均 Cl^-/Na^+ 比的中值0.68^[20],但这种升高趋势需要密切关注.现有研究表明, Cl^-/Na^+ 比值升高主要是受人类活动影响,而且水化学同类研究显示,位于长江中

下游的太湖流域污水排放已经成为影响太湖水体 Cl^-/Na^+ 变化的主要原因^[22], 本研究的数据也充分证明了这一点. 在本研究中, 不仅生活污水排放对地表水 Cl^- 和 Na^+ 升高产生影响, 工业废水处理厂排放大量的 Cl^- (表 3) 必然也是 Cl^-/Na^+ 比值升高的一个重要原因.

水体中 Cl^- 质量浓度升高和 Cl^-/Na^+ 比值升高不仅会影响淡水水质, 对饮用水安全和人体健康产生潜在危害, 而且还会对水环境和水生态系统产生不利影响^[25,26]; 此外, 水体中 Cl^- 质量浓度升高会对某些元素在水体中的毒性产生影响, 对水体水质基准的制定有明显影响. 因此, 成都地表水 Cl^- 与 Na^+ 质量浓度和 Cl^-/Na^+ 比值的持续升高值得进一步关注和研究.

水体 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 相对 HCO_3^- 的关系也可以说明在人为活动影响下, 水体水化学变化趋势. 通常在自然条件下, 由于流域岩石风化主要是大气 CO_2 溶解形成的碳酸主导, 所以淡水水体天然水化学 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 当量比接近 1:1; 但受到人为影响的水体, 即有人为排放的酸性物质对流域岩石产生了加速侵蚀作用, 则水体中的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 当量比将大于 1. 本研究将 20 世纪 60 年代岷、沱江水体的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 当量比和目前成都地表水的该值做了统计对比, 结果见图 10.

图 10 中岷、沱江数据点是年均值, 成都地表水数据点是全流域的各月均值. 计算表明, 岷、沱江 20 世纪 60 年代 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 为 1.08, 目前成都地表水为 1.18, 从中可以看出, 2019 年成都地表水的样点相对 20 世纪 60 年代岷、沱江流域已经明显偏离了 1:1 线, 这进一步说明了 60 年来人为影响

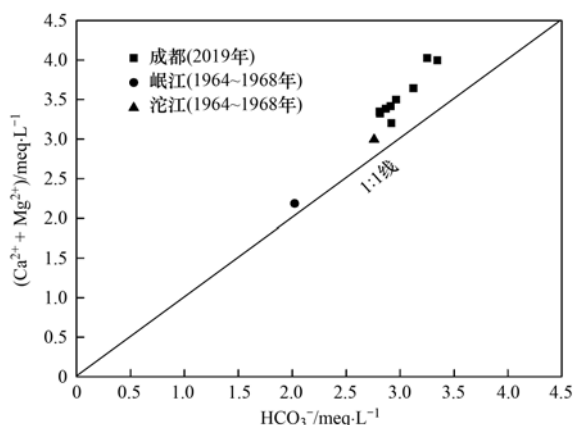


图 10 成都地表水与岷、沱江 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})-\text{HCO}_3^-$ 关系历史对比

Fig. 10 Historical comparison of $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})-\text{HCO}_3^-$ between the Minjiang and Tuojiang River in Chengdu surface waters

对成都地表水水化学的显著影响. 天然水体的 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ 升高主要是人为酸性物质输入对流域碳酸岩加速风化侵蚀的结果. 由于我国数十年来燃煤的大量使用, 造成 SO_2 排放量大幅升高, 形成的硫酸型酸雨和加速了流域碳酸盐岩的化学风化是这一过程的主要驱动因素. 燃煤的大量使用和工业硫化物等酸性物质的排放, 使我国成为继欧美之后的世界上第三大酸雨区. 尽管目前我国酸雨有硫酸型向硝酸型过渡的趋势, 但仍以硫酸型酸雨为主, 尤其过去几十年的四川盆地, 尽管目前这一现象已有所好转, 但对地表水水化学的影响后果仍存在. 国外研究显示, 即使酸性气体排放得到控制, 酸雨的影响得到相应的控制和修复, 但地表水水化学产生的影响和恢复仍有相当长时间的滞后^[27,28]; 而且目前我国总体上酸雨趋势尚无根本性地好转, 因此, 酸雨对水环境的影响也仍将不同程度地持续.

成都地表河水主要来自大气降水、高山融雪和地下潜流, 在流入成都平原之前, 河道主要在高山峡谷之间, 受人为污染的影响极小, 而目前发生的这些水化学变化充分说明人口密集的大型城市对地表水天然水化学产生的显著影响.

3 结论

(1) 成都市地表水天然水化学总体上受流域自然地理因素控制, 目前仍是中-低矿化度的重碳酸盐钙型水.

(2) 受城市人为活动的影响, 成都地表水表现出明显的时空变化特征, 即枯水期主要离子质量浓度和矿化度高于丰水期, 城市下游主要离子质量浓度和矿化度高于上游, 且支流流域高于干流流域.

(3) 人口密集的城市活动是导致地表水体水化学变化的主要驱动因素, 包括城市污水排放和酸性气体排放导致的流域岩石和土壤加速风化侵蚀, 表现在目前水体 Cl^- 和 Na^+ 质量浓度和 20 世纪 60 年代相比显著升高, 以及目前水体总硬度/碱度 > 1 且较 20 世纪 60 年代明显升高.

(4) 尽管目前成都地表水天然水化学尚未发生主要离子之间化学比例关系的根本变化, 但作为距长江源头最近的大型城市, 其地表水天然水化学已经受到城市人类活动的显著影响, 这对当地和长江水系水环境产生的影响值得科学上和管理上的持续关注.

参考文献:

- [1] Williams W D. Salinization of rivers and streams: an important environmental hazard[J]. Ambio, 1987, 16(4): 180-185.
- [2] 陈静生, 陶澍, 邓宝山, 等. 水环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991. 45-56.

- [3] 陈静生. 河流水质原理及中国河流水质[M]. 北京: 科学出版社, 2006. 1-17.
- [4] Cañedo-Argüelles M, Kefford B J, Piscart C, *et al.* Salinisation of rivers: an urgent ecological issue [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **173**: 157-167.
- [5] 吴迪, 印红玲, 李世平, 等. 成都市锦江表层水和沉积物中有机磷酸酯的污染特征[J]. *环境科学*, 2019, **40**(3): 1245-1251.
Wu D, Yin H L, Li S P, *et al.* Pollution characteristics of OPEs in the surface water and sediment of the Jinjiang River in Chengdu City[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(3): 1245-1251.
- [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版, 2002.
- [7] Han G L, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. *Chemical Geology*, 2004, **204**(1-2): 1-21.
- [8] 陈静生, 关文荣, 夏星辉, 等. 长江中、上游水质变化趋势与环境酸化关系初探[J]. *环境科学学报*, 1998, **18**(3): 265-270.
Chen J S, Guan W R, Xia X H, *et al.* Evolution in water quality and its relation with environmental acidification in the upper and middle reaches of the Yangtze River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1998, **18**(3): 265-270.
- [9] 刘松韬, 张东, 李玉红, 等. 伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素[J]. *环境科学*, 2020, **41**(3): 1184-1196.
Liu S T, Zhang D, Li Y H, *et al.* Water sources and factors controlling hydro-chemical compositions in the Yiluo River basin [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(3): 1184-1196.
- [10] 李燕, 王鹏, 陈波, 等. 赣江南昌段水化学特征及城区影响[J]. *长江流域资源与环境*, 2018, **27**(2): 386-394.
Li Y, Wang P, Chen B, *et al.* Chemical feature in the Nanchang section of Ganjiang River and the influence of urban [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2018, **27**(2): 386-394.
- [11] Meybeck M. Pathways of major elements from land to ocean through rivers [A]. In: *River Inputs to Ocean Systems, Proceedings of a Review Workshop* [C]. New York: United Nations Press, 1981. 18-30.
- [12] 王琪, 于爽, 蒋萍萍, 等. 长江流域主要干/支流化学特征及外源酸的影响[J]. *环境科学*, 2021, **42**(10): 4687-4697.
Wang Q, Yu S, Jiang P P, *et al.* Water chemical characteristics and influence of exogenous acids in the Yangtze River basin [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(10): 4687-4697.
- [13] 张涛, 王明国, 张智印, 等. 然乌湖流域地表水水化学特征及控制因素[J]. *环境科学*, 2020, **41**(9): 4003-4010.
Zhang T, Wang M G, Zhang Z Y, *et al.* Hydrochemical characteristics and possible controls of the surface water in Ranwu Lake basin [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 4003-4010.
- [14] Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z Q, *et al.* Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang basin rivers: anthropogenic impacts and chemi0008, **72**(17): 4254-4277.
- [15] Piper A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses [J]. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 1944, **25**(6): 914-928.
- [16] Gibbs R J. Mechanisms controlling world water chemistry [J]. *Science*, 1970, **170**(3962): 1088-1090.
- [17] Hu M H, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers [J]. *Nature*, 1982, **298**(5874): 550-553.
- [18] Xu H, Hou Z H, An Z S, *et al.* Major ion chemistry of waters in Lake Qinghai catchments, NE Qinghai-Tibet plateau, China [J]. *Quaternary International*, 2010, **212**(1): 35-43.
- [19] Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, *et al.* Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers [J]. *Chemical Geology*, 1999, **159**(1-4): 3-30.
- [20] 陈静生, 王飞越, 夏星辉. 长江水质地球化学[J]. *地学前缘*, 2006, **13**(1): 74-85.
Chen J S, Wang F Y, Xia X H. Geochemistry of water quality of the Yangtze River basin [J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, **13**(1): 74-85.
- [21] Chen J S, Wang F Y, Xia X H, *et al.* Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River) [J]. *Chemical Geology*, 2002, **187**(3-4): 231-255.
- [22] 代丹, 张远, 韩雪娇, 等. 太湖流域污水排放对湖水天然水化学的影响[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(10): 3121-3130.
Dai D, Zhang Y, Han X J, *et al.* Impact of sewage discharge on the water chemistry of Lake Taihu [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(10): 3121-3130.
- [23] 夏星辉. 60-90年代长江水系河水水质(主要离子)变化研究[D]. 北京: 北京大学, 1998. 15-18.
- [24] 程中华, 邓义祥, 卓小可, 等. 京杭大运河中下游段天然水化学变化特征及驱动因素[J]. *环境科学*, 2021, **42**(5): 2251-2259.
Cheng Z H, Deng Y X, Zhuo X K, *et al.* Changes in water chemistry and driving factors in the middle and lower reaches of the Beijing-Hangzhou Grand Canal [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(5): 2251-2259.
- [25] Stets E G, Sprague L A, Oelsner G P, *et al.* Landscape drivers of dynamic change in water quality of U. S. rivers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(7): 4336-4343.
- [26] Li P Y, He X D, Guo W Y. Spatial groundwater quality and potential health risks due to nitrate ingestion through drinking water: a case study in Yan'an City on the Loess Plateau of northwest China [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2019, **25**(1-2): 11-31.
- [27] Duan L, Ma X X, Larssen T, *et al.* Response of surface water acidification in upper Yangtze River to SO₂ emissions abatement in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(8): 3275-3281.
- [28] Watmough S A, Dillon P J. Calcium losses from a forested catchment in south-central Ontario, Canada [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(14): 3085-3089.

CONTENTS

Disinfection By-products in Drinking Water and Their Control Strategies: A Review	CHU Wen-hai, XIAO Rong, DING Shun-ke, <i>et al.</i> (5059)
Advances in Mechanism and Influencing Factors Affecting Hydrogen Sulfide Adsorption by Biochar	XU Qi-yong, LIANG Ming-shen, XU Wen-jun, <i>et al.</i> (5086)
Effect of Vegetation Coverage on the Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentration in China's Eight Major Economic Regions from 1998 to 2016	YANG Yu-lian, YANG Kun, LUO Yi, <i>et al.</i> (5100)
Evolution and Potential Source Apportionment of Atmospheric Pollutants of Two Heavy Haze Episodes During the COVID-19 Lockdown in Beijing, China	ZHAO De-long, TIAN Ping, ZHOW Wei, <i>et al.</i> (5109)
Characteristics and Origin Analysis of Air Pollution During the Spring Festival in Linfen, Fenwei Plain	LIU Wei-jie, HU Tian-peng, MAO Yao, <i>et al.</i> (5122)
Spatio-Temporal Characteristics and Potential Source Areas of Seasonal Atmospheric Pollution in Shijiazhuang	NIE Sai-sai, WANG Shuai, CUI Jian-sheng, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Air Humidity on PM _{2.5} Mass Concentration and Visibility During Winter in Tianjin	DING Jing, TANG Ying-xiao, HAO Tian-yi, <i>et al.</i> (5143)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, WANG Shuai, <i>et al.</i> (5152)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory from Domestic Sources in China	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SHEN Guo-feng, <i>et al.</i> (5162)
Characteristics of Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China from 2011 to 2019	LIU Rui-yuan, ZHONG Mei-fang, ZHAO Xiao-ya, <i>et al.</i> (5169)
VOCs Emission Inventory and Uncertainty Analysis of Industry in Qingdao Based on Latin Hypercube Sampling and Monte Carlo Method	XU Wan-ying, FU Fei, LÜ Jian-hua, <i>et al.</i> (5180)
Emission Characteristics and Environment Impacts of VOCs from Typical Rubber Manufacture	WANG Hai-lin, XIN Guo-xing, ZHU Li-min, <i>et al.</i> (5193)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Different Functional Zones of Shenyang, China	KU Ying-ying, REN Wan-hui, SU Cong-cong, <i>et al.</i> (5201)
Characteristics of BTEX and Health Risk Assessment During Typical Pollution Episodes in Summer and Winter in Tianjin Urban Area	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, PU Wei-wei, <i>et al.</i> (5210)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Analysis of the Driving Force in Zhengzhou City	JI Yao, WANG Chen, LU Xuan, <i>et al.</i> (5220)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of O ₃ Concentrations Based on GAMs Model in Chengdu	ZHANG Ying, NI Chang-jian, FENG Xin-yuan, <i>et al.</i> (5228)
Spatial Variation Characteristics and Remote Sensing Retrieval of Total Suspended Matter in Surface Water of the Yangtze River	LI Jian-hong, HUANG Chang-chun, ZHA Yong, <i>et al.</i> (5239)
Spatial Distribution Characteristics of the Spectrum, Source Analysis, and Nitrogen Response of Dissolved Organic Matter in Summer Rainfall in the Hebei Province	ZHANG Zi-wei, ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (5250)
Distribution and Influencing Factors of DOM Components in Urban and Suburban Polluted Rivers	ZHU Yi, CHEN Hao, DING Guo-ping, <i>et al.</i> (5264)
Composition and Distribution of Microplastics in the Water and Sediments of Urban Rivers in Beijing	HU Jia-min, ZUO Jian-e, LI Di, <i>et al.</i> (5275)
Nontarget Screening and Ecological Risk Assessment of Polar Organic Pollutants in Surface Water on the West Bank of Taihu Lake	LU Xin-yan, WANG Fei, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (5284)
Optimization of Extraction Methods and Distribution Characteristics of Antibiotics and Metabolites in Sediments of a River Water-Groundwater Interaction Zone	LI Yu-qiong, TONG Lei, YAN Han, <i>et al.</i> (5294)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Desilting Demonstration Area in Baiyangdian Lake	WANG Tong-fei, ZHANG Wei-jun, LI Li-qing, <i>et al.</i> (5303)
Dynamic Mechanisms of Groundwater Quality by Residual Contaminants of the Tanghe Wastewater Reservoir in Xiong'an New Area	ZHANG Zhi-xiong, WANG Shi-qin, ZHANG Yi-zhang, <i>et al.</i> (5312)
Analysis and Prediction of Health Risk from Heavy Metals in Drinking Water Sources Based on Time Series Model	JI Chao, HOU Da-wei, XIE Li, <i>et al.</i> (5322)
Spatial Distribution, Risk, and Influencing Factors of River Water-Sediment Heavy Metals in the Lower Reaches of the Qianhe River	GAO Yu, WANG Guo-lan, JIN Zi-han, <i>et al.</i> (5333)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake Basin During the Wet Season	HE Miao, LIU Gui-jian, WU Lei, <i>et al.</i> (5346)
Impact of Enclosure Culture on Heavy Metal Content in Surface Sediments of Hongze Lake and Ecological Risk Assessment	ZI Xin-yuan, ZHANG Ming, GU Xiao-hong, <i>et al.</i> (5355)
Natural Water Chemistry Change in the Surface Water of Chengdu and Impact Factors	XU Qiu-jin, LAI Cheng-yue, DING Yao, <i>et al.</i> (5364)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Groundwater in the Leizhou Peninsula	PENG Hong-xia, HOU Qing-qin, ZENG Min, <i>et al.</i> (5375)
Land-based Nitrogen Pollution Source Structure and Spatial Distribution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DONG Si-qi, HUANG Chong (5384)
Output Characteristics of Nitrogen and Phosphorus from Non-Point Source Pollution of Typical Land Use in A Micro-Watershed in Hilly Red Soil Region	FANG Zhi-da, SU Jing-jun, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i> (5394)
Effects of Different Fertilization Patterns on Nitrogen Leaching Loss from Paddy Fields Under Reduced Nitrogen	JIANG Hai-bin, ZHANG Ke-qiang, ZOU Hong-tao, <i>et al.</i> (5405)
Effects of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil Phosphorus Forms in the Jiaozhou Bay Wetland	SHA Meng-qiao, CHAI Na, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i> (5414)
Contrasting Analysis of Microbial Community Composition in the Water and Sediments of the North Canal Based on 16S rRNA High-Throughput Sequencing	PENG Ke, DONG Zhi, DI Yan-ming, <i>et al.</i> (5424)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution by Si-modified Peanut Shell Biochar	ZHAO Min, ZHANG Xiao-ping, WANG Liang-rong (5433)
Adsorption Characteristics of Pb(II) on Eucalyptus Biochar Modified by Potassium Permanganate	MO Zhen-lin, ZENG Hong-hu, LIN Hua, <i>et al.</i> (5440)
Preparation of Mixed Metal Oxide/Carbon Composites and Its Adsorption Performance for Pb(II)	LU Yu-shen, ZONG Li, YU Hui, <i>et al.</i> (5450)
Fabrication of Supported Titanium Xerogel Adsorbent and Performance Evaluation for Arsenite Removal	SUN Ye-yang, ZHOU Chang, GAN Yong-hai, <i>et al.</i> (5460)
Nitrite Regulation During Start-up of Combined Partial Nitrification and ANAMMOX Process	ZUO Fu-min, ZHENG Rui, SUI Qian-wen, <i>et al.</i> (5472)
Effects of Biochar and Straw Return on Soil Aggregate and Organic Carbon on Purple Soil Dry Slope Land	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (5481)
Response of Soil Organic Carbon Content in Different Slope Positions to Fertilization Management in Purple Soil Sloping Fields	XU Man, YU Luo, WANG Fu-hua, <i>et al.</i> (5491)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in the Eastern Mountainous Area of the Nanyang Basin	LAI Shu-ya, DONG Qiu-yao, SONG Chao, <i>et al.</i> (5500)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Suburban Farmland Soil	ZHANG Xiu-xiu, LU Xiao-li, WEI Yu-chen, <i>et al.</i> (5510)
Accumulation Characteristics and Dietary Exposure Estimation of Heavy Metals in Vegetables from the Eastern Coastal Region of China	SUN Shuai, GENG Ning-bo, GUO Cui-cui, <i>et al.</i> (5519)
Security Risk and Influencing Factors of Agro-Products in Farmland Soil Around a Typical Mining Smelter	HUO Yan-hui, WANG Mei-e, XIE Tian, <i>et al.</i> (5526)
Cd Pollution and Safe Planting Zoning in Paddy Soils: A Case Study in a District of Chongqing	CAO Shu-zhen, MU Yue, CUI Jing-xin, <i>et al.</i> (5535)
Characteristics and Influencing Factors of Cadmium Accumulation in Different Rice Varieties Under Cadmium Contaminated Field Conditions	WANG Yu-hao, YANG Li, KANG Yu-chen, <i>et al.</i> (5545)
Effects of Nano-membrane on Aerobic Composting Process and Odor Emission of Livestock Manure	LI Yong-shuang, SUN Bo, CHEN Ju-hong, <i>et al.</i> (5554)