

DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdcqk.2020.0123

张兵,李军,曹佳蕊,等.生活水源的稳定氢氧同位素和水化学特征——以天津市为例[J].南水北调与水利科技(中英文),2020,18(6):122-129. ZHANG B,LI J,CAO J R, et al. Stable hydrogen and oxygen isotopes and hydrochemical characteristics of domestic water sources: A case study of Tianjin[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology,2020,18(6):122-129. (in Chinese)

生活水源的稳定氢氧同位素和水化学特征

——以天津市为例

张兵¹,李军¹,曹佳蕊²,韩静艳³,赵勇³,王中良¹

(1. 天津师范大学 天津市水资源与水环境重点实验室,天津 300387;2. 天津师范大学 地理与环境科学学院,天津 300387;
3. 中国水利水电科学研究院 水资源研究所,北京,100038)

摘要:通过稳定氢氧同位素结合水化学的方法,在2017年采集天津市主要区(县)自来水的基礎上,于2019年重点收集中心城区和西青区的直接供水和二次供水的自来水,分析水样中的稳定氢氧同位素组分和主要阴阳离子质量浓度。自来水中稳定氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 的范围为 -4.41‰ ~ -10.06‰ ,氢同位素 δD 的范围为 -52.4‰ ~ -74.4‰ 。引江水为水源的自来水中的同位素位于全球大气降水线附近,水库蓄存会导致水中同位素富集;深层地下水为水源的稳定同位素贫化。天津市中心城区、西青、津南、北辰、武清和蓟州的自来水水化学类型为 $\text{Ca}\cdot\text{Mg}\text{-HCO}_3$,滨海新区和宝坻的水化学类型为 $\text{Na}\cdot\text{Mg}\text{-SO}_4$,宁河的水化学类型为 $\text{Na}\text{-HCO}_3$ 。天津市自来水的主要阴阳离子质量浓度都符合国家饮用水标准,二次供水对水化学组成无显著影响。引江水的自来水水质较地下水为水源的水质好;滨海新区由于水库蓄存,自来水中 Na^+ 和 SO_4^{2-} 的离子质量浓度高;宁河区的 Na^+ 和蓟州区的 NO_3^- 质量浓度高。

关键词:稳定氢氧同位素;水化学;自来水;水质

中图分类号:TV211 文献标志码:A 开放科学(资源服务)标志码(OSID):



Stable hydrogen and oxygen isotopes and hydrochemical characteristics of domestic water sources: A case study of Tianjin

ZHANG Bing¹, LI Jun¹, CAO Jiarui², HAN Jingyan³, ZHAO Yong³, WANG Zhongliang¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Environment, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China;

2. School of Geographic and Environmental Sciences, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China;

3. Department of Water Resources, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract: The tap water samples were collected at main districts of Tianjin in 2017. The tap water samples were collected from the direct and secondary water supply in the central urban city and Xiqing District in 2019. All water samples were analyzed on the compositions of stable hydrogen and oxygen isotopes and major ions. The range of stable oxygen isotope ($\delta^{18}\text{O}$) in the tap water was from -4.41‰ to -10.06‰ , and the range of hydrogen isotope (δD) was from -52.4‰ to -74.4‰ , respectively. The isotopes in the tap water (Hanjiang river as the water source) were located near the Global Meteoric Water Line (GMWL), however, the reservoir storage may cause the isotopic enrichment in the tap water. The stable isotopes were depleted in the tap water which used the deep groundwater as the water source. The water type of tap water in the central urban area and Xiqing, Jinnan, Beichen, Wuqing and Jizhou districts was $\text{Ca}\cdot\text{Mg}\text{-HCO}_3$. The water type of tap water in Binhai New Area and

收稿日期:2020-03-03 修回日期:2020-05-16 网络出版时间:2020-05-27

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1430.tv.20200526.1551.004.html>

基金项目:国家自然科学基金(41971037);天津市自然科学基金(15JCQNJC44200)

作者简介:张兵(1983—),男,湖北枣阳人,副研究员,主要从事流域水环境研究。E-mail: zhangbing@tjnu.edu.cn

Baodi district was $\text{Na} \cdot \text{Mg} \cdot \text{SO}_4$. The tap water in Ninghe district was the type of $\text{Na} \cdot \text{HCO}_3$. The tap water quality in Tianjin was under the national guideline of drinking water. There was no significant different in hydrochemical composition of tap water between the direct water supply and the secondary water supply. Thus, the water quality of tap water from Hanjiang River was better than that from the local deep groundwater. The ion mass concentrations of Na^+ and SO_4^{2-} in the tap water were high at the Binhai New Area due to the reservoir storage. The mass concentration of Na^+ in the tap water at Ninghe district and the NO_3^- in the tap water at Jizhou district was the highest. Consequently, the protection of groundwater and the safety of drinking water in the centralized water supply areas should require more attention and improvement.

Key words: stable hydrogen and oxygen isotope; hydrochemistry; tap water; water quality

安全清洁的饮用水是维系人体健康的基础,是保障人类社会持续发展的基本资源。自来水是现代对水资源利用的重要体现。自来水是地表水或地下水经泵站汲取、净化、消毒后,生产出来的符合相应标准的供人们生活、生产使用的水。水厂的出水通过配水泵站和输水管网将自来水送到用户。用户的水龙头出水即是龙头水。拥有自来水系统的供水方式被视为中国城市近代化转向的重要标志^[1]。由于水资源在空间上分布不均,各地区自来水的来源和水质存在着差异。

同位素和水化学是示踪水分来源和水质评价的重要方法。稳定氢氧同位素是水分子的组成部分,是良好的天然示踪剂^[2-3]。水化学组成记录了水运移过程中的环境特征,是有效的标记物^[4-5]。Zhao等^[6]测定了中国780个自来水样中的稳定氢氧同位素($\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$),结果表明龙头水中的同位素组分与地区的地理和气候因素有关。我国瓶装水中的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 与自来水中的相关性极显著,表明瓶装水可能大多源于自来水^[7],而且瓶装水的同位素组成均分布于大气降水线附近,各饮用水水源主要来自大气降水补给^[8]。自来水中的各种元素为人体提供必要的物质来源,安全的自来水是日常人体钙、镁矿物质的良好补充^[9]。水化学组成是水质分析的重要参数^[10],为评价自来水水质提供依据。

天津市天然水资源少,自来水水价高,属于重度缺水地区。天津城市供水始于1898年,在时间上虽位于全国第二^[1],但天津地势低洼,临近海滨地带,地下水多是盐卤的咸水,几乎无法饮用;城内饮水主要依赖河水。自来水的水源少、水质差。如今天津市的供水以地表水为主、地下水为辅,高度依赖外来水源。为全面分析天津市的自来水状况,在2017年采集和分析天津市主要区(县)的自来水,在2019年重点分析中心城区直接供水和二次供水的龙头水。运用同位素和水化学的方法,解析天津市主要区(县)自来水的水源差异和水质特征,阐述二次供水

对中心城区居民龙头水的水化学组成影响,评价天津市现有供水格局下居民龙头水的水质。从水的视角,阐释“一方水土养一方人”,为地区和城市自来水的水源管理和保护提供理论支撑。

1 研究区概况

天津位于渤海西岸,地处海河流域的九河下梢。天津境内河网密布,水库湖泊众多,海河的五大支流(北运河、永定河、大清河、子牙河、南运河)在此处汇合入海。天津属暖温带半湿润大陆性季风气候,年平均气温在 $12\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,年降水量为 $500\sim 700\text{ mm}$,年潜在蒸发量为 $1\ 029\text{ mm}$ ^[11]。2013年天津水资源总量为 14.64 亿 m^3 ,地表水供水总量为 16.23 亿 m^3 ,人均水资源量仅有 101 m^3 ,是一座资源型和水质型缺水城市^[12]。

天津地貌总体为西北高、东南低;有山地、丘陵和平原三种地形,平原面积约占 93% 。天津平原区自西北向东南,可分为山前冲积洪积倾斜平原、洪积冲积平原、冲积平原、海积冲积低平原和海积低平原。平原区北部水资源相对丰富,但面积较小;平原区南部咸水广泛分布,淡水资源较贫乏^[13]。从平原区松散层开采的全淡水、浅层淡水和深层淡水,主要用于农林牧渔副业及生态用水,其次为城乡生活用水和工业用水。农业用水开采主要在北部地区,工业用水开采主要集中在南部地区^[14]。

天津是我国较早有城市供水系统的城市。近代天津的城市用水主要由天津自来水厂和济安自来水股份有限公司供给。天津自来水厂最初水源为英租界所处海河中游的河水,后因海河污染,改用深井水。济安自来水厂的取水口设在海河上游的南运河和子牙河。因此,近代天津的城市水源由3部分组成,以海河上游的地表水为主,对中游的地表水有短期少量利用,后期开始利用深层地下水^[15]。为保障天津市的供水,相继通过“引滦入津”“引黄入津”“南水北调”等工程引入外调水源。天津市日供水能

力超过 150 万 m³, 自来水处理工艺是传统的混凝、沉淀、过滤、消毒, 然后进入城市管网供生活和生产使用^[16]。天津市中心城区和环城四区的自来水供水路径为: 南水北调中线引江水→自来水水厂→输配管网(直接供水/二次供水)→用户水龙头出水。滨海新区的自来水供水路径为: 南水北调中线引江水→调蓄水库(黄港二库/北塘水库)→自来水水厂→输配管网(直接供水/二次供水)→用户水龙头出水。引滦入津的城镇集中供水方式是: 引滦水→自来水水厂→输配管网(直接供水/二次供水)→用户水龙头出水。在农村的供水方式为: 深层地下水→供水

站处理→输配管网(直接供水)→用户水龙头出水。

天津已建设和完善了跨区域、多来源、多方式的联合供水格局。海河流域人民在“一定要根治海河”的号召下, 对海河水系进行了全面根治, 形成了明显的山前水库带, 河流流量 73 % 被水库截留^[17]。通过系列的调水、输水和蓄水等水利工程, 现在城区及城镇以集中供水为主要供水方式, 水源以地表水为主、地下水为辅; 农村的供水方式分散, 以开发利用当地水源为主, 包括就近的中小型水库和地下水等^[15]。因此, 天津形成了以外调水源为主(引滦、引黄和引江)、本地地下水为辅的供水格局^[18](图 1(a))。

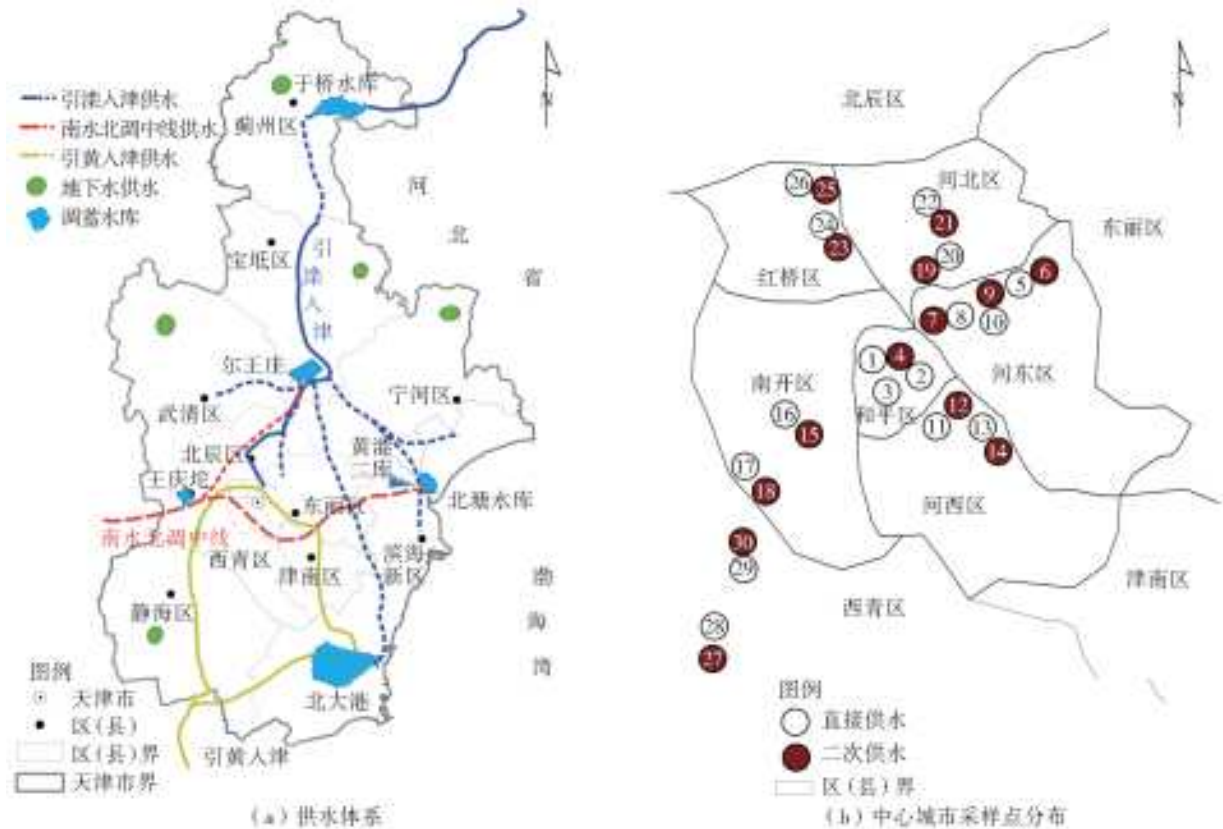


图 1 天津市供水体系(a)及中心城区采样点分布(b)

Fig.1 The water supply system (a) and tap water samples in central urban area (b) of Tianjin

2 材料与方法

2.1 样品采集

为系统分析天津市各区(县)和中心城区二次供水中龙头水的同位素和水化学特征。在 2017 年 5 月 6 日—8 日采集天津市中心城区和主要区(县)集中供水用户的自来水, 共收集 15 组水样(图 1(a))。为分析直接供水和二次供水的用户自来水, 在 2019 年 1 月 30 日于中心城六区和西青区, 在相同小区分别采集直接供水和二次供水的龙头水, 共收集 30 组水样(图 1(b))。由于市政供水压力一般只能供到 6 层的用户, 7 层及以上的用户自来水需通过二次供

水设施的储存、加压。本文中直接供水是指所采集的用户龙头水直接来自市政供水管网, 二次供水是指所采集的用户龙头水经过二次供水设施。在采集龙头水样品时, 确定 GPS 的经纬度后, 询问并记录楼宇居民自来水的水源和供水方式。龙头水的取样器为 500 mL 聚乙烯塑料瓶, 在取样之前, 先将自来水以中速放出 1 min 左右, 排除自来水管中的存水。采样瓶用待取自来水润洗 3 次后, 将取样瓶装满。检查水样瓶中是否有气泡; 如果有气泡, 需将气泡排出; 如果没有气泡, 将瓶盖旋紧。同时用封口膜封住瓶盖以保持密封。由于自来水供水水源稳定, 一次的采样数据具有代表性, 可以分析自来水同位

素和水化学的空间差异。

2.2 同位素和水化学测试

采集水样时,现场测定水体的电导率(EC)、水温和 pH(Multi 3430, WTW)。取 100 mL 水样用于重碳酸根测定,50 mL 用于稳定氢氧同位素分析;50 mL 水样 2 份用于水化学分析。稳定氢氧同位素($\delta D, \delta^{18}O$)在天津师范大学天津市水资源与水环境重点实验室测定。测试仪器为液态水同位素分析仪(L2140-i, Picarro, USA)。稳定氢氧同位素的测定结果以相对维也纳标准海水(VSMOW)的千分偏差表示。对于 δD 和 $\delta^{18}O$ 的测定精度分别是 $\pm 0.1\%$ 和 $\pm 0.02\%$ 。

$$\delta = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{VSMOW}}}{R_{\text{VSMOW}}} \times 1000\% \quad (1)$$

过量氘或氘盈余 d 值与水汽蒸发时的动力分馏过程有关。本文假设自来水在管道中运移时,因不与大气接触,稳定氢氧同位素组分不发生变化。但是,在水库蓄存时水体发生蒸发,蒸发剩余水体中的过量氘 d 值逐渐减小。过量氘 d 计算公式为

$$d = \delta D - 8\delta^{18}O \quad (2)$$

龙头水样经 $0.2 \mu\text{m}$ 水系滤膜过滤后测试水化学组成。过滤后的水样放在冰箱冷藏,并在两天内完成测试。重碳酸根 HCO_3^- 的质量浓度在取样后 24 h 内用稀硫酸-甲基橙滴定法测定。移取 50 mL 待测水样,加入甲基橙指示剂(质量浓度为 1%),用

标准质量浓度稀硫酸滴定,精度为 1% 。水样中主要阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+)由电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Perkin-Elmer Optima 8300DV)分析,检测限为 $1 \mu\text{g/L}$;主要阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^-)由离子色谱仪(ICS-600, Dionex)测定,检测限为 0.01 mg/L ,测定精度为 1% 。所有水样至少做 2 次平行分析,取两次测试的平均值作为样品的测试结果。

3 结果与分析

3.1 同位素组成

天津市各区(县)的龙头水中稳定氢氧同位素组分有差异。2017 年各区(县)龙头水稳定氢氧同位素和水化学组成见表 1:稳定氧同位素 $\delta^{18}O$ 范围为 -4.41% ~ -10.06% ,平均值为 -6.47% ;氢同位素 δD 为 -40.0% ~ -74.4% ,平均值为 -47.2% ;过量氘 d 为 -5.2% ~ 7.9% ,平均值为 4.6% 。滨海新区塘沽的龙头水氧同位素最富集,宁河区的氧同位素最贫化;滨海新区汉沽的氢同位素最富集,宁河区的氢同位素最贫化;塘沽的过量氘值最小,武清区的过量氘值最大。从表 1 可知,滨海新区的塘沽、汉沽的稳定氢氧同位素最富集,宝坻区的同位素较富集,这 3 个地区的过量氘值为负,表明地区的龙头水与其他区(县)相比,可能受到强烈的蒸发作用。

表 1 天津市自来水的稳定氢氧同位素和水化学组成(2017 年)

Tab. 1 The isotopic and hydrochemical composition of tap water in Tianjin (2017)

区县	水源	稳定同位素/ $\%$			EC/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	水化学组成/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)							
		$\delta^{18}O$	δD	d		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
河东区	引江水	-6.60	-45.6	7.3	324	16.74	6.43	13.01	5.22	62.04	29.20	13.65	3.32
河西区	引江水	-6.16	-42.3	7.1	309	16.59	6.27	11.46	5.05	61.25	25.84	12.70	4.37
南开区	引江水	-6.78	-46.9	7.3	309	16.37	5.98	10.87	5.06	58.00	26.70	12.08	3.94
河北区	引江水	-6.19	-42.8	6.7	347	16.73	6.88	16.43	5.43	61.83	32.86	18.06	2.95
红桥区	引江水	-6.22	-42.5	7.2	309	17.27	6.29	10.85	5.07	62.05	26.76	12.58	3.19
西青区	引江水	-6.75	-46.2	7.8	311	15.79	5.89	11.76	5.11	45.76	27.36	13.09	13.97
津南区	引江水	-6.46	-44.4	7.2	314	17.23	6.16	12.24	5.13	48.15	27.13	12.96	19.24
武清区	引江水	-6.41	-43.4	7.9	307	16.12	5.80	11.21	5.10	59.07	26.79	11.30	3.38
宝坻区	地下水	-5.44	-47.1	-3.6	649	21.04	13.09	61.42	9.27	94.24	100.69	48.77	1.17
塘沽	引江水	-4.41	-40.5	-5.2	735	24.00	16.34	63.84	10.01	54.12	114.68	80.86	1.19
汉沽	引江水	-4.46	-40.0	-4.4	658	21.45	14.39	59.83	9.14	68.09	96.27	69.27	1.01
大港	引江水	-6.10	-45.8	2.9	371	13.81	14.02	88.11	7.89	119.69	68.54	86.70	2.63
宁河区	地下水	-10.06	-74.4	6.1	485	3.37	0.42	133.36	3.84	314.51	20.73	17.35	1.51
静海区	引江水	-6.69	-46.1	7.4	314	17.03	6.09	11.44	5.06	49.12	27.22	13.12	14.63
蓟州区	地下水	-8.31	-59.3	7.2	—	22.93	13.33	17.38	5.12	45.80	43.52	19.96	56.28

中心城 6 区和西青区的龙头水中稳定氢氧同位素组分基本相同。2019 年 7 个区(县)龙头水稳定氢氧同位素和水化学组成见表 2:稳定氧同位素

$\delta^{18}O$ 范围为 -7.81% ~ -7.23% ,平均值为 -7.70% ;氢同位素 δD 为 -52.4% ~ -50.5% ,平均值为 -52.0% ;过量氘 d 为 7.3% ~ 10.2% ,

平均值为 9.6‰。河西区的龙头水稳定氢氧同位素最富集;其他区县的龙头水中稳定氢氧同位素和过量氘值相同。自来水在管道运移时稳定同位素保持不变,在自来水处理工艺相同时,龙头水中

的稳定同位素差异表征的是水源的不同或蓄存中的蒸发、混合等因素。中心城区和西青区龙头水中的稳定氢氧同位素,表明这些区(县)的自来水水源相同。

表 2 天津市中心城区、西青区自来水的稳定氢氧同位素和水化学组成(2019 年)

Tab. 2 The isotopic and hydrochemical composition of tap water in central urban area and Xiqing (2019)

城区	稳定同位素/‰			EC/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	水化学组成/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)							
	$\delta^{18}\text{O}$	δD	d		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	NO_3^{-}
和平区	-7.80	-52.2	10.2	289.0	19.17	6.88	6.21	0.27	55.38	26.56	8.40	6.34
河东区	-7.75	-52.2	9.8	294.3	20.36	7.19	6.83	0.32	58.37	27.76	9.86	6.19
河西区	-7.23	-50.5	7.3	267.3	19.10	6.95	6.70	0.29	56.10	26.83	8.69	6.23
南开区	-7.77	-52.2	9.9	289.0	19.74	7.10	6.70	0.23	59.59	26.55	8.46	6.07
河北区	-7.77	-52.2	10.0	295.5	20.57	7.30	6.95	0.34	59.89	27.80	9.81	6.25
红桥区	-7.81	-52.4	10.0	288.8	19.54	6.92	6.39	0.33	55.44	26.65	9.31	6.51
西青区	-7.77	-52.3	9.8	288.5	19.74	6.95	6.27	0.28	58.68	26.68	7.85	6.10

稳定氢氧同位素 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的关系可细致刻画龙头水的信息。从图 2(a)可知:2017 年天津市各区(县)的龙头水与 2019 年中心城区及西青区的龙头水同位素组分有差异。2017 年的龙头水同位素比 2019 年的相对富集,在图的右上方,位于全球大气降水线 GMWL 的下方。在 2017 年,滨海新区的汉沽和塘沽的龙头水中同位素最富集,位于图的最右上角,由于外调水在黄港二库和北塘水库蓄存后,受到强烈的蒸发作用;中心城区和附近

区县的龙头水分布相对集中。但是从南到北,随着输水线路的增长,城区的龙头水中同位素呈线性富集趋势。宁河区和蓟州区的龙头水同位素贫化,位于图的左下方;采样时宁河区、蓟州区和宝坻区的自来水水源是深层地下水淡水,这 3 个区的龙头水同位素与中心城区差异大。滨海新区大港的龙头水氢同位素与中心城区相近,而氧同位素较富集,这主要是龙头水采集自居民的水箱而受到一定的蒸发影响。

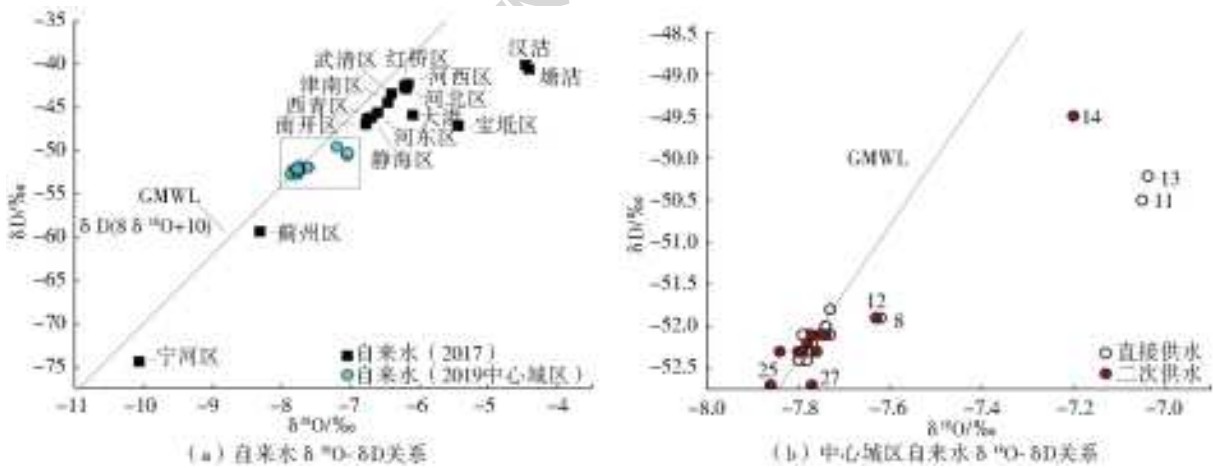


图 2 天津市自来水(a)及中心城区自来水(b)的 $\delta^{18}\text{O}$ - δD 关系
Fig. 2 The relationship between $\delta^{18}\text{O}$ - δD of tap water in Tianjin (a) and central urban area (b)

中心城区龙头水的同位素分布相对集中。在图 2 中:中心城区及西青区的龙头水大多位于全球大气降水 GMWL 上,而河西区的直接供水样品 11 和 13、二次供水样品 14 的同位素组分最富集,远离其他样品分布,位于大气降水线下方;河西区的二次供水样品 12 和河东区的直接供水样水 8 中的稳定氢氧同位素较富集,位于全球大气降水线附近的下方;红桥区的二次供水样品 25 的稳定氢氧同位素最贫化。中心

城区的自来水水源都是来自南水北调中线的引江水,从西河泵站、曹庄泵站输送到中心城区和环城四区,经自来水厂处理后,输送给居民使用。稳定氢氧同位素印证了相同的自来水水源,在输配送中的差异使居民龙头水中的同位素组分质量浓度不同。

3.2 水化学组成

天津市各区(县)龙头水的水化学组成差异明显。由表 1 可知,2017 年各区(县)龙头水中 Ca^{2+} 离子和

Mg²⁺的平均值分别为 17.10、8.49 mg/L;宁河区的龙头水中钙和镁离子质量浓度最少,仅为 3.37、0.42 mg/L;塘沽区的质量浓度最高,达 24.00、16.34 mg/L。Na⁺离子的平均值为 35.55 mg/L;宁河区的钠离子质量浓度最高,达到 133.35 mg/L;滨海新区和宝坻区的钠离子质量浓度在 59.83~88.11 mg/L;其他区(县)的钠离子质量浓度范围为 10.85~17.38 mg/L。K⁺离子的平均值为 6.10 mg/L;滨海新区和宝坻区的钾离子质量浓度高,在 7.89~10.01 mg/L;宁河区的钾离子质量浓度最少,为 3.84 mg/L;其他区县的钾离子质量浓度范围为 5.05~5.43 mg/L。HCO₃⁻离子的平均值为 80.25 mg/L;宁河区的重碳酸根离子质量浓度最高,达 314.51 mg/L;大港区的次之,质量浓度为 119.69 mg/L。SO₄²⁻离子的平均值为 46.29 mg/L;塘沽的硫酸根离子质量浓度最多,达 114.68 mg/L;宝坻和汉沽的质量浓度次之,分别为 100.69、96.27 mg/L。Cl⁻离子的平均值为 29.50 mg/L;大港的氯离子质量浓度最高,达 86.70 mg/L;塘沽、汉沽和

宝坻的氯离子质量浓度比其他区(县)的都高。NO₃⁻离子的平均值为 8.85 mg/L;蓟州区的硝酸根离子质量浓度最高,达 56.28 mg/L;西青区、津南区和静海区的硝酸根离子质量浓度比其他区(县)的高。

天津市各区(县)的自来水水化学离子质量浓度在空间上存在差异。从西向东,龙头水中的离子质量浓度呈增高的特征(图 3)。武清区、西青区和静海区龙头水中的离子质量浓度少,电导率均值为 311 μS/cm。沿输水线路向东,中心城区和津南区的龙头水离子质量浓度也少,电导率均值为 318 μS/cm。最东部的滨海新区龙头水中离子质量浓度高,电导率均值为 588 μS/cm,水中 Na⁺离子和 Cl⁻离子质量浓度增多。北部的蓟州区、宝坻区和宁河区城镇用的是引滦水,部分农村居民点是地下水,这 3 个区龙头水的水化学组成不同。蓟州区的离子质量浓度少;宝坻区的离子质量浓度较高,电导率为 649 μS/cm;宁河区的 Na⁺和 HCO₃⁻离子质量浓度最高,电导率达 735 μS/cm。因此,地下水为水源的自来水中的离子质量浓度高于地表水。

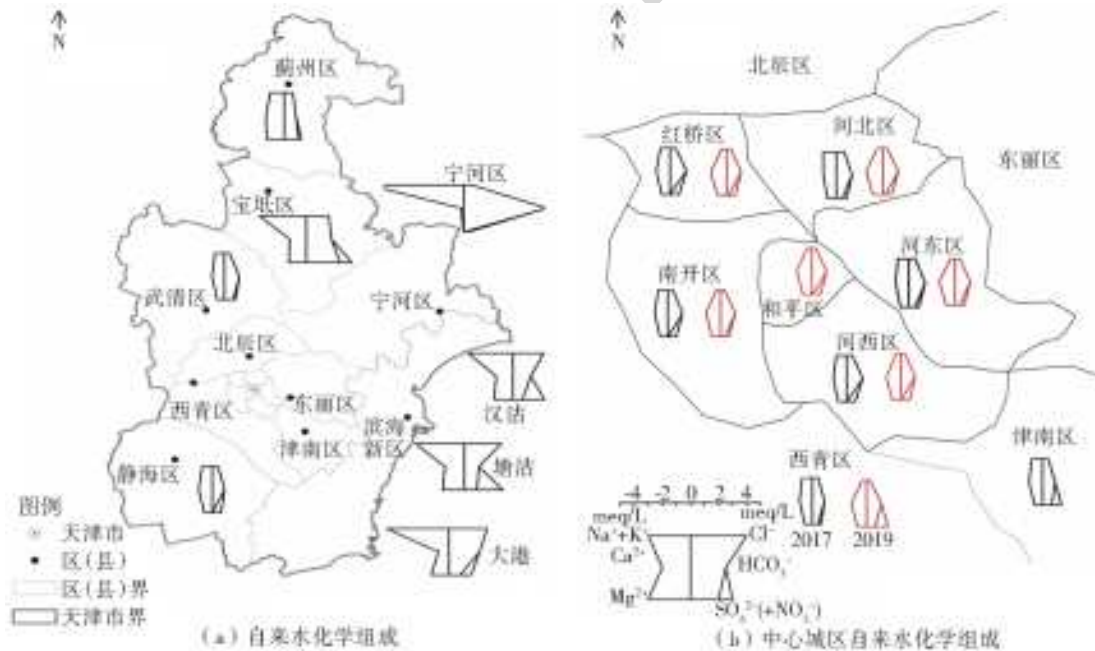


Fig. 3 The hydrochemical composition of tap water in Tianjin (a) and central urban area (b)

天津市各区(县)自来水的水化学类型可分为 4 类(图 4)。宁河区龙头水的水化学类型为 Na-HCO₃,这一水化学类型与其他区(县)的都不一样,位于 Piper 菱形图的下方,Na⁺和 HCO₃⁻离子的毫克当量占比均超过 80%。塘沽、汉沽、宝坻和大港的水化学类型为 Na·Mg-SO₄,水化学组成中的阴阳离子分别以 SO₄²⁻和 Na⁺为主。2017 年中心城区、环城区县和蓟州区的水化学类型为 Ca·Mg-HCO₃,阳离子以 Ca²⁺为主,阴离子以 HCO₃⁻为主。2019 年

的中心城区和西青区的水化学类型为 Ca·Mg-HCO₃。中心城区的水化学类型稳定。

4 讨论

4.1 供水水源影响着龙头水的水化学组成

用户龙头水的水化学组成主要由自来水水厂的水源决定。南水北调中线工程自 2014 年 12 月 12 日正式通水以来,天津市主要的供水体系成为双外调水源(引滦、引江),引江水供水范围覆盖天津市中

心城区、环城四区及滨海新区等 14 个行政区。2017 年 5 月引江向尔王庄水库供水连通工程通水,将长江水输送至天津市引滦供水枢纽尔王庄水库。引江供水范围覆盖原有引滦供水区域,完成引江引滦两大外调水源互备互用。汉江水从丹江口水库渠道流经 1 345 km(历经约 15 d)到达天津,在引水过程中水体受蒸发作用^[19],但对水质的影响小^[20]。2019 年 1 月自来水中的稳定氢氧同位素位于全球大气降水线上(图 2(a)),2017 年 5 月的自来水中稳定同位素位于大气降水线附近的下方,表明 5 月的引江水受到的蒸发比 1 月强烈。与中心城区供水水路不同,滨海新区自来水的供水水路为:引江水→调蓄水库→自来水水厂→输配管网→用户水龙头出水。引江水在黄港二库和北塘水库蓄存^[21]时,除受到蒸发作用外,水体还与底泥发生离子交换^[22],增加了水体中的盐度^[23]。因此,滨海新区的龙头水中的稳定氢氧同位素富集,水化学中 Cl^- 和 Na^+ 离子质量浓度增加。

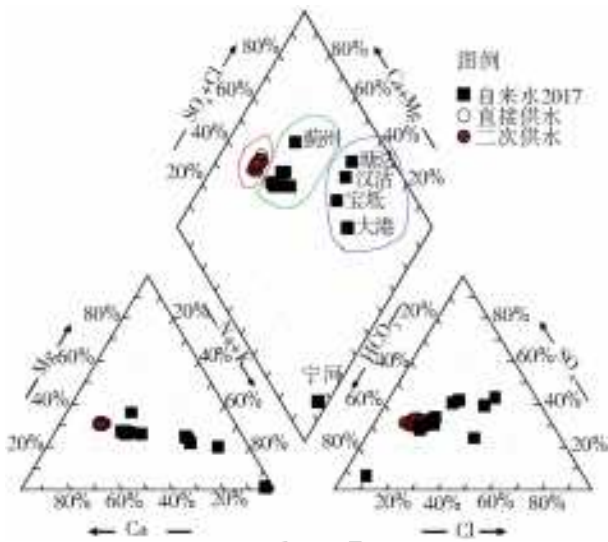


图 4 天津市及中心城区自来水的 Piper 图

Fig. 4 The Piper diagram of tap water in Tianjin and central urban area

地下水水源的自来水中的离子质量浓度比引江水中的高。现场采样调查时,宁河区、宝坻区和蓟州区的龙头水水源为地下水。宁河区和蓟州区贫化的稳定氢氧同位素表明其水源为深层地下水;宝坻区的稳定同位素组分,与引江水和深层地下水不同(图 2(a))。宁河区的龙头水中 Na^+ 离子的质量浓度高(133.35 mg/L),但没过超过我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中对 Na^+ 质量浓度的限值 250 mg/L。蓟州区的龙头水中 NO_3^- 离子质量浓度高(56.28 mg/L),虽然超过了地表水源的 NO_3^- 离子质量浓度 50 mg/L,但没有超过地下水的质量浓度 100 mg/L,符合国家饮用水标准。以地下水

为水源的远郊或农村地区,供水水路为:深层地下水→供水站处理→输配管网(直接供水)→用户水龙头出水。天津市农村井水中硝态氮等质量浓度高于地表水,这与其他地区农村生活用水特征一致^[24]。在农村地区,农业活动和污水处理不当都会增加水中的硝酸盐^[25],而水中的高质量浓度离子对身体有影响^[26]。因此,需要关注地下水为水源的生活饮用水水质。

4.2 直接供水和二次供水的龙头水无显著差异

随着城镇高层建筑的增多,二次供水的水化学组成受到越来越多的关注。长距离的输送过程和二次供水系统对自来水中余氯的影响较大^[27],进而影响龙头水的水质。在 2019 年,中心城区及西青区的稳定氢氧同位素和水化学组成基本相同(表 2)。中心城区除河西区的龙头水中的稳定氢氧稳定稍富集外,其他区的龙头水稳定同位素组分无显著差异(图 2(b))。而且,在 2017 至 2019 年,天津市中心城区及西青区的直接供水和二次供水的水化学组成无显著差异(图 3(b))。引江水中阴阳离子的各项指标稳定达到地表水二类指标以上,全年大部分时间达一类指标。因此,引江水为自来水水源的中心城区及西青区,其直接供水和二次供水的水质好且稳定。

5 结 论

(1)同位素和水化学是阐明自来水水源和供水水路差异的有效方法。稳定氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 的范围为 $-4.41\text{‰} \sim -10.06\text{‰}$,氢同位素 δD 的范围为 $-52.4\text{‰} \sim -74.4\text{‰}$ 。南水北调中线引江水主要是受大气降水的补给,同位素落在全球大气降水线附近,而长距离输送和蓄存水库的蒸发会导致水中同位素富集。深层地下水为水源的龙头水中同位素贫化。

(2)天津市龙头水的主要阴阳离子质量浓度都符合国家饮用水标准,引江水的自来水水质较地下水为水源的水质好。天津市中心城区、环城 4 区和蓟州的自来水水化学类型为 $\text{Ca} \cdot \text{Mg}-\text{HCO}_3$,滨海新区和宝坻的水化学类型为 $\text{Na} \cdot \text{Mg}-\text{SO}_4$,宁河的水化学类型为 $\text{Na}-\text{HCO}_3$ 。中心城区及环城区县以引江水为水源,其水质好且稳定;滨海新区由于水库蓄存期间的蒸发和咸化,龙头水中 Na^+ 和 SO_4^{2-} 的离子质量浓度高。宁河区的 Na^+ 和蓟州区的 NO_3^- 质量浓度高,需要关注郊区地下水的水质。

(3)本研究中二次供水对龙头水的水化学组成无显著影响。二次供水的输配送管网和运行维护对水化学可能有影响,本次采集样品数量和时间尺度

仅支撑初步分析直接供水和二次供水的差异。此外,城镇和农村居民点集中供水设施的差异,用户家中的自来水过滤设备等可能影响龙头水中的同位素和水化学组成,这需要在下一步的研究中进行补充和完善。

参考文献:

- [1] 曹牧. 寻找新水源:英租界供水问题与天津近代自来水的诞生[J]. 天津师范大学学报(社会科学版), 2019(5):30-36.
- [2] 宋献方,夏军,于静洁,等. 应用环境同位素技术研究华北典型流域水循环机理的展望[J]. 地理科学进展, 2002, 21(6):527-537. DOI:10.11820/dlkxjz.2002.06.002.
- [3] KALVĀNS A, DĒLIŅA A, BABRE A, et al. An insight into water stable isotope signatures in temperate catchment [J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 582: 124442. DOI:10.1016/j.jhydrol.2019.124442
- [4] 苏小四,万玉玉,董维红,等. 马莲河河水与地下水的相互关系:水化学和同位素证据[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2009, 39(6): 1087-1094. DOI: 10.3969/j.issn.1671-5888.2009.06.017.
- [5] ZHAO G, LI W, LI F, et al. Hydrochemistry of waters in snowpacks, lakes and streams of Mt. Dagu, eastern of Tibet Plateau [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 610-611: 641-650. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.08.088.
- [6] ZHAO S, HU H, TIAN F, et al. Divergence of stable isotopes in tap water across China [J]. *Scientific Reports*, 2017(7): 43653. DOI:10.1038/srep43653.
- [7] 刘雪梅. 中国瓶装水中的稳定氢氧同位素特征[D]. 兰州:西北师范大学, 2017.
- [8] 姜海宁,谷洪彪,于一雷,等. 瓶装饮用水的水化学、同位素特征及其指示意义[J]. *地球与环境*, 2015, 43(4): 403-414. DOI:10.14050/j.cnki.1672-9250.2015.04.004.
- [9] 王佳,徐安伟,舒为群. 中国自来水和水源水的钙镁水平及其对成年居民日常钙镁需求量的贡献率[A]. 2018 环境与健康学术会议-精准环境健康:跨学科合作的挑战[C]. 中国辽宁沈阳. 2018.
- [10] ZHANG B, SONG X F, ZHANG Y H, et al. Hydrochemical characteristics and water quality assessment of surface water and groundwater in Songnen plain, northeast China [J]. *Water Research*, 2012, 46(8): 2737-2748. DOI:10.1016/j.watres.2012.02.033.
- [11] 张兵,王中良. 天津地区降水和气温的变化趋势及多尺度交叉小波分析[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2016, 36(1): 32-39. DOI: 10.3969/j.issn.1671-1114.2016.01.009.
- [12] 田萌,李万庆. 天津地区水资源问题战略研究[J]. *环境保护*, 2008(6): 67-69. DOI:10.14026/j.cnki.0253-9705.2008.06.012.
- [13] 王兰化. 天津市平原区深层淡水咸化:咸水下移问题讨论[J]. *地质调查与研究*, 2004, 27(3): 169-186. DOI:10.3969/j.issn.1672-4135.2004.03.007.
- [14] 杨耀栋,李晓华,王兰化,等. 天津平原区地下水位动态特征与影响因素分析[J]. *地质调查与研究*, 2011, 34(4): 313-320. DOI:10.3969/j.issn.1672-4135.2011.04.010.
- [15] 冯跃,鲁春霞,唐笑飞,等. 天津城市沿革中的供水格局演变分析[J]. *地理学报*, 2010, 65(7): 809-818. DOI:10.11821/xb201007005.
- [16] 姚刚. 天津城市居住小区的分质供水与中水回用技术[J]. *科技资讯*, 2009(32): 101-103. DOI:10.16661/j.cnki.1672-3791.2009.32.054.
- [17] 丁越岩,张洪,单保庆. 海河流域河流空间分布特征及演变趋势[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(1): 47-54. DOI:10.13671/j.hjkxxb.2015.0140.
- [18] 叶建辉. 天津市城市需水供水分析研究[D]. 天津:天津大学, 2016. DOI:10.7666/d.D01159726.
- [19] MA Y J, LI X Y, WILSON M, et al. Water loss by evaporation from China's South-North Water Transfer Project [J]. *Ecological Engineering*, 2016(95): 206-215. DOI:10.1016/j.ecoleng.2016.06.086.
- [20] 宋亚净,刘立华,石兆英,等. 长距离调水对沿线及受纳水体水环境的影响[J]. *南水北调与水利科技*, 2012, 10(3): 98-102. DOI:10.3724/SP.J.1201.2012.03098.
- [21] 姜翠玲,裴海峰. 天津市北塘水库水质咸化原因和防治对策[J]. *湖泊科学*, 2007, 19(4): 428-433. DOI:10.18307/2007.0411.
- [22] 李海明,陈健健,李银,等. 北大港水库水-土界面盐分释放规律[J]. *南水北调与水利科技*, 2014, 12(3): 47-50. DOI:10.13476/j.cnki.nsbdkq.2014.03.010.
- [23] ZHU L, JIANG C, WANG Y, et al. A risk assessment of water salinization during the initial impounding period of a proposed reservoir in Tianjin, China [J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2013, 15(9): 1743-1751. DOI:10.1039/c3em00162h.
- [24] 陈银萍,罗永清,陶玲,等. 兰州市农村生活用水的水化学特征分析[J]. *中国生态农业学报*, 2011, 19(1): 63-68. DOI:10.3724/SP.J.1011.2011.00063.
- [25] YUE F, LIU X, LI J, et al. Using nitrogen isotopic approach to identify nitrate sources in waters of Tianjin, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 85(6): 562-567. DOI:10.1007/s00128-010-0156-0
- [26] LIU H L, LAM L T, ZENG Q, et al. Effects of drinking water with high iodine concentration on the intelligence of children in Tianjin, China [J]. *Journal of Public Health*, 2009, 31(1): 32-8. DOI:10.1093/pubmed/fdn097.
- [27] 吴晓芳,董啸啸,汪梅. 杭州主城区龙头水与出厂水质相关性研究[J]. *化学工程与装备*, 2019(1): 290-292. DOI:10.19566/j.cnki.cn35-1285/tq.2019.01.121.