

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022012601

姚振兴, 孙韶华, 李昂臻, 等. 济南玉符河人工补源地表水和周边地下水的的水质特征[J]. 环境化学, 2022, 41(9): 2908-2918.

YAO Zhenxing, SUN Shaohua, LI Angzhen, et al. Study on quality characteristics of artificial supplementary surface water and surrounding groundwater in Yufuhe River of Jinan[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (9): 2908-2918.

## 济南玉符河人工补源地表水和周边地下水的的水质特征\*

姚振兴<sup>1</sup> 孙韶华<sup>1</sup> 李昂臻<sup>2</sup> 王明泉<sup>1</sup> 董露露<sup>1,3</sup> 赵清华<sup>1</sup> 贾瑞宝<sup>1\*\*</sup>

(1. 山东省城市供排水水质监测中心, 济南, 250101; 2. 中国城市规划设计研究院, 北京, 100037; 3. 济南大学水利与环境学院, 济南, 250022)

**摘要** 为研究济南玉符河人工补源工程对地下水水质的影响, 采集玉符河地表水及其沿岸地下水水样进行跟踪检测研究. 在对无机离子等常规指标测定基础上, 还利用液相色谱-有机碳-有机氮检测仪(LC-OCD-OND)和三维荧光技术对溶解性有机物(DOM)及其分子量分级分布和荧光组分进行表征. 结果表明, 地表水和地下水水质化学类型均为HCO<sub>3</sub>-Ca-Na型, 除K, Mg和F外, 地下水中无机离子浓度均高于地表水. 地表水中DOM及其不同分子量组分和荧光组分均高于地下水, 两者优势荧光组分存在显著差异性. 地表水中消毒副产物生成势(DBPFP)远高于地下水, 腐殖质(HS)、腐殖质降解产物(BB)以及类腐殖质荧光组分C1和C2等4个指标与DBPFP显著相关. 腐殖质碳氮比(HS-C/N)数值指示地下水受到补源水一定程度的影响, 主成分分析结果显示地表水以有机物指标占主导, 而地下水中无机化合物占优势, 表明现阶段人工补源工程尚未对地下水水质特征产生明显改变. 为防止长期人工补源对地下水产生次生污染风险, 应对该区域水质进行长期系统性监测.

**关键词** 人工补源, 溶解性有机物, 分子量分级分布, 荧光组分, 主成分分析.

## Study on quality characteristics of artificial supplementary surface water and surrounding groundwater in Yufuhe River of Jinan

YAO Zhenxing<sup>1</sup> SUN Shaohua<sup>1</sup> LI Angzhen<sup>2</sup> WANG Mingquan<sup>1</sup> DONG Lulu<sup>1,3</sup>  
ZHAO Qinghua<sup>1</sup> JIA Ruibao<sup>1\*\*</sup>

(1. Shandong Province City Water Supply and Drainage Water Quality Monitoring Center, Jinan, 250101, China; 2. China Academy of Urban Planning and Design, Beijing, 100037, China; 3. School of Water Resources and Environment, Jinan University, Jinan, 250022, China)

**Abstract** In order to study the impact of the Jinan artificial replenishment project of Yufuhe River on groundwater quality, the surface water of the Yufuhe River and the groundwater samples of its area of were collected for detection research. In addition to the determination of some conventional inorganic chemicals in the research, liquid chromatography-organic carbon-organic nitrogen detector (LC-OCD-OND) and three-dimensional fluorescence spectroscopy (EEMs) technology were used to

2022年1月26日收稿(Received: January 26, 2022).

\* 国家自然科学基金(51808512), 山东省中央引导地方科技发展资金项目(YDZX20203700001642), 山东省重点研发计划(2020CXGC011406), 山东省自然科学基金(ZR2021ME166)和山东省泰山学者建设工程专项(ts201712084)资助.

**Supported by** National Natural Science Foundation of China(51808512), "Central Leading Local" Science and Technology Development Fund Project of Shandong Province(YDZX20203700001642), Key Research and Development Plan of Shandong Province(2020CXGC 011406), Shandong Provincial Natural Science Foundation(ZR2021ME166), Special Project of Taishan Scholar Construction Engineering (ts201712084).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: jiaruibao1968@163.com

determine dissolved organic carbon (DOC) and its different molecular weight components distribution and fluorescent components. The research results show that the chemical types of surface water and groundwater are both  $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Na}$  type. Except for K, Mg and F, the concentration of inorganic ions in groundwater is higher than that of surface water. The DOM and its different molecular weight components and fluorescent components in surface water are higher than those in groundwater, but the dominant fluorescent components of the two are different. The formation potential of disinfection by-products (DBPFP) in surface water is much higher than that in groundwater. Four indicators, including humus (HS), humus degradation products (BB), and humus-like fluorescent components C1 and C2, are significantly related to DBPFP. The humus carbon-to-nitrogen ratio (HS-C/N) value indicates that the organic matter in groundwater is affected to a certain extent by the replenishing surface water, but the two still maintain their respective typical water quality characteristics. Surface water is dominated by organic matter indicators, while inorganic compounds in groundwater account for The advantages prove that the artificial replenishment project has not significantly changed the quality of groundwater at this stage. In order to prevent the occurrence of potential pollution risks of groundwater caused by long-term artificial replenishment, long-term systematic monitoring and analysis of replenishment water and groundwater in this area should be carried out.

**Keywords** artificial replenishment, dissolved organic matter, different molecular weight components distribution, fluorescent components, principal component analysis.

济南位于我国北方典型岩溶水区域,以泉水闻名全国.地下水开采量激增,导致水位持续下降,泉水停喷.人工补源是缓解地下水量不断降低的有效途径<sup>[1]</sup>,2001年开始从卧虎山水库放水,通过玉符河自然下渗达到补给地下水目的.因卧虎山水库水量无法一直保持充沛,回灌水源也使用黄河水和南水北调东线水.补源水来源复杂,不同水源水质之间存在差异,而且整体水质劣于地下水,当补源水通过土壤表面渗透到含水层时,可能对地下水带来一定污染风险.冯帆等<sup>[2]</sup>发现在  $\text{Ca}^{2+}$ 浓度高的区域,加大补源量会增加  $\text{F}^-$ 释放风险. Ding 等<sup>[3]</sup>发现含氟喹诺酮类抗生素中水回灌地下水存在水质风险,另外,以受污染地表水补给地下水时,在受纳水体中发现了药物及其代谢产物的残留<sup>[4]</sup>.

然而,关于济南人工补源研究,主要关注地下水量变化和无机物指标的水质特征<sup>[5]</sup>,很少研究者关注补源过程中特定有机物指标的变化,本研究旨在通过表征水中有机物的荧光特性、分子量分布和结构特征,结合无机指标,分析玉符河补源过程中地表水和周边地下水水质特征变化,以评估人工补源工程的污染风险和长期实施的可行性.

## 1 实验部分(Experiment section)

### 1.1 玉符河研究区概况

玉符河流域位于济南西南部,发源于泰山北麓,上段为锦绣川、锦阳川和锦云川三川汇入卧虎山水库,下段为卧虎山水库到黄河,总体流向为从东南向西北延伸,总流域面积  $827.3 \text{ km}^2$ .玉符河表层覆盖约 10 m 厚的第四系松散的砂、卵砾石等沉积物,下伏寒武系、奥陶系灰岩,具有较好的渗漏条件,总体上从南到北,形成一单斜构造.卧虎山水库到黄河段全长约 39 km,其自然渗漏对补给地下水起着重要作用,从宅科桥到 104 国道南北大桥河段,长约 11 km,渗透能力最强,能够达到  $7.69 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ <sup>[6]</sup>,是本研究选定的重点区域(图 1).李凤丽等<sup>[7]</sup>研究了玉符河多水源回灌岩溶水存在的水质风险,发现浊度、硫酸盐、氯化物和营养物(氮和磷)是需要控制的污染风险项.



图 1 玉符河流域及采样点位置分布图

(圆点为地下水采样点, 正方形为地表水采样点)

Fig.1 Yufuhe watershed map and location distribution of sampling

(Dot represents groundwater and square represents surface water)

## 1.2 样品采集与分析

本研究共采集水样 4 次, 采样周期为 1 年, 采样时间分别为 2020 年 9 月、1 月和 2021 年 5 月、9 月. 采样点分布见图 1, 每次采集地表水水样 3 个, 采样地点分别为玉符河-宅科桥(1#)、玉符河-南水北调相家出口(2#), 玉符河-催马庄段(3#); 采集地下水水样 6 个, 采样地点分别为炒米店(4#)、催马庄(5#)、罗而庄(6#)、蛮子村(7#)、西渴马西(8#)和东渴马(9#). 有研究表明, 玉符河人工回灌补源影响范围包括玉符河沿岸、济南市市区及西郊地下水, 其中对玉符河沿岸影响最大<sup>[6]</sup>, 因此, 选择的 6 个地下水采样地点均分布于玉符河沿岸. 样品采集和保存按照《生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存》(GB/T 5750.2-2006) 执行.

本研究主要检测指标为钾、钠、钙、镁、硫酸盐、氯化物、重碳酸盐、硝酸盐、氟化物、总硬度、电导率、耗氧量、藻类、溶解性有机碳(DOC)、分子量分级特征、三维荧光光谱、三卤甲烷生成势等, 其中大部分指标的检测方法按照《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750-2006) 执行. UV<sub>254</sub>、DOC、分子量分级特征、三维荧光光谱分别使用 UV-1800 紫外/可见分光光度计、LC-OCD-OND 和 F-2700 三维荧光分析仪测定.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 基本理化指标特征

表 1 列出了两类水的基本理化特征指标. 地表水 pH 值在 8.15—8.36, 地下水除采样点炒米店 pH 值为 8.22, 其他的均低于 8.00, 小于地表水. 地下水电导率和总硬度分别为 656—1157  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  和 288—551  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 均高于地表水, 表明可溶性盐含量高于地表水, 这是其长期接触地层盐类, 受到溶出侵扰的原因<sup>[8]</sup>. 另外, 地下水中阳离子浓度顺序为  $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K}$ , 阴离子浓度顺序为  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ , 主导阳、阴离子分别为 Ca 和  $\text{HCO}_3^-$ , 该特征与地表水一致, 两者化学类型均为  $\text{HCO}_3^-$ -Ca-Na 型. 地表水中 K、Mg 浓度略高于地下水, 而 Na 和 Ca 则相反. 除 F 外,  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  三者浓度均为地下水高于地表水.

表 1 基本理化特征指标

Table 1 Basic physical and chemical characteristics

水样类型 Sample type	采样点 Sampling site	pH	电导率/ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) Specific conductance	总硬度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) Total hardness	$\text{NH}_4\text{-N}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^-/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_2^-/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	K/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Na/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Ca/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Mg/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{HCO}_3^-/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	F/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Cl <sup>-</sup> / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{SO}_4^{2-}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
地表水 Surface water	1#	8.15	642	288	0.05	2.09	0.012	6.5	25.7	86.5	20.5	200	0.22	30.5	124
	2#	8.30	633	282	0.05	2.14	0.013	6.3	25.7	73.6	22.2	183	0.21	28.6	118
	3#	8.36	638	281	0.03	2.10	0.008	6.1	24.9	71.7	20.7	180	0.20	29.8	118
	4#	8.22	656	288	0.04	2.50	ND	5.8	27.5	80.8	20.4	193	0.21	32.3	123
	5#	7.70	820	296	N.D.	3.29	ND	3.4	62.3	102.5	18.2	230	0.18	64.0	161
地下水 Ground-water	6#	7.68	874	331	N.D.	4.17	ND	3.0	57.3	113.6	18.6	225	0.17	79.6	171
	7#	7.53	844	387	N.D.	13.90	ND	2.9	25.1	149.3	16.8	279	0.30	52.0	150
	8#	7.44	1157	551	N.D.	37.15	ND	1.9	31.1	211.0	20.5	295	0.19	88.3	148
	9#	7.86	759	305	N.D.	3.32	ND	4.0	40.4	89.2	19.6	222	0.25	47.0	142
各指标 测定下限 Reliable Quantit- ation Limit	—	—	0.01	1	0.03	0.05	0.005	0.7	0.05	0.01	0.002	1	0.05	0.1	1

注: N.D.为未检出。

自然水体中氮的形态以多种形式存在,不同价态之间的氮在矿化、硝化和反硝化作用下进行转换<sup>[9]</sup>。两类水中均以硝酸盐氮( $\text{NO}_3\text{-N}$ )为主,浓度范围分别为 2.09—2.14  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和 3.29—37.15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,地表水浓度变化较小,地下水因采样点不同浓度差异较大,西渴马西含量最高,超过《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)Ⅵ类标准要求。采样地点地处农作物种植区和人类居住区,农业化肥的过量使用,生活污水和动物粪便的大量排放可能是该地区地表水  $\text{NO}_3\text{-N}$  的主要来源<sup>[10-11]</sup>。地表水中氨氮( $\text{NH}_4\text{-N}$ )浓度稳定,含量为 0.03—0.05  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,亚硝酸盐氮( $\text{NO}_2\text{-N}$ )浓度为 0.008—0.013  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,地下水中未检出  $\text{NH}_4\text{-N}$  和  $\text{NO}_2\text{-N}$ 。

## 2.2 有机物指标

### 2.2.1 DOC 及分子量分级特征

LC-OCD-OND<sup>[12]</sup>通过尺寸排阻色谱将水样中 DOM 按分子量大小进行分离解析,所有样品由生物大分子(BP)、腐殖质(HS)、腐殖质降解产物(BB)和小分子中性物质(LMWN)等 4 种组分组成(图 2a),均以 DOC 含量计。

如图 2b 显示,地下水中 DOC 为 482—673  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,BP 为 5—43  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,HS 为 239—329  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,BB 为 107—157  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,LMWN 为 102—158  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,各组分占 DOC 比例分别为 1%—6%、47%—55%、21%—24% 和 21%—25%;地表水中 DOC 为 3103—3919  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,BP 为 545—991  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,HS 为 1471—1671  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,BB 为 565—672  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,LMWN 为 520—583  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,占 DOC 比例分别为 17%—25%、43%—48%、17%—19% 和 15%—17%。地下水中 DOC 及各组分浓度均低于地表水,从研究区域的上游到下游,地表水 DOC 呈现降低趋势,BP 降低最显著。地表水通过不同地层渗漏到含水层的过程中,DOC 得到很大程度去除,同时各组分相对丰度也产生了变化,其中 BP 相对丰度降低幅度最大。研究表明,补源水中 DOC 在包气带中通过吸附和生物降解等作用得到去除<sup>[13]</sup>。BP 指胞外聚合物,主要成分为多糖和蛋白质<sup>[12]</sup>,可作为微生物碳源被利用,因此,水土环境中的细菌等微生物对 BP 有降解能力,这可能是 BP 去除率高的原因<sup>[14]</sup>。Rutledge 等<sup>[15]</sup>使用 LC-OCD-OND 研究了澳大利亚不同地区地表水和地下水 DOM 的组成,发现地表水迁移到地下水的过程中,各组分均有不同程度降低,其中 BP 组分的下降最显著,甚至有的地区地下水中未检出 BP。

如图 2c 所示, 补源过程中 HS 浓度降低, 同时其 SUVA (该值为  $UV_{254}$  数值与 DOC 数值的比值, 代表有机物的芳香程度) 显著降低, 说明包气带优先去除 HS 组分中芳香性高的组分. 有研究表明, 分子量、芳香性高的 DOM 更易被吸附<sup>[13]</sup>, 因此可推断吸附作用是 HS 去除的主要动力. 图 3d 显示了两类水中 HS 组分的碳氮比数值 (HS-C/N). C/N 可用来指示蛋白质含量, 蛋白质是组成动植物最重要的含氮成分, 不同来源的 DOM 蛋白质碳氮组成不同<sup>[16]</sup>, 相比于陆源类富里酸, 来源于微生物代谢和分解的富里酸 C/N 更低<sup>[17]</sup>. HS 是 DOM 主要组成部分, 因而可以用 HS-C/N 判断 DOM 来源. 当河流中 HS 主要来源于陆地高等植物 (陆源来源) 时, C/N 范围为 20—30, 主要来源于水中藻类和浮游动植物 (内源来源) 时, C/N 范围为 8—15, 介于 15—20 之间时, 则表明两者贡献相当<sup>[18]</sup>. 由图 2d 可知, 两类水中 HS-C/N 的范围分别为 15.6—21.2 和 16.1—22.7, 平均值分别为 18.1 和 19.2, 可见陆源和内源来源的有机物对两者 DOM 贡献相当. 另外, 两类水中 HS-C/N 数值接近, 从一定程度上表明地下水中 DOM 受补源水影响.

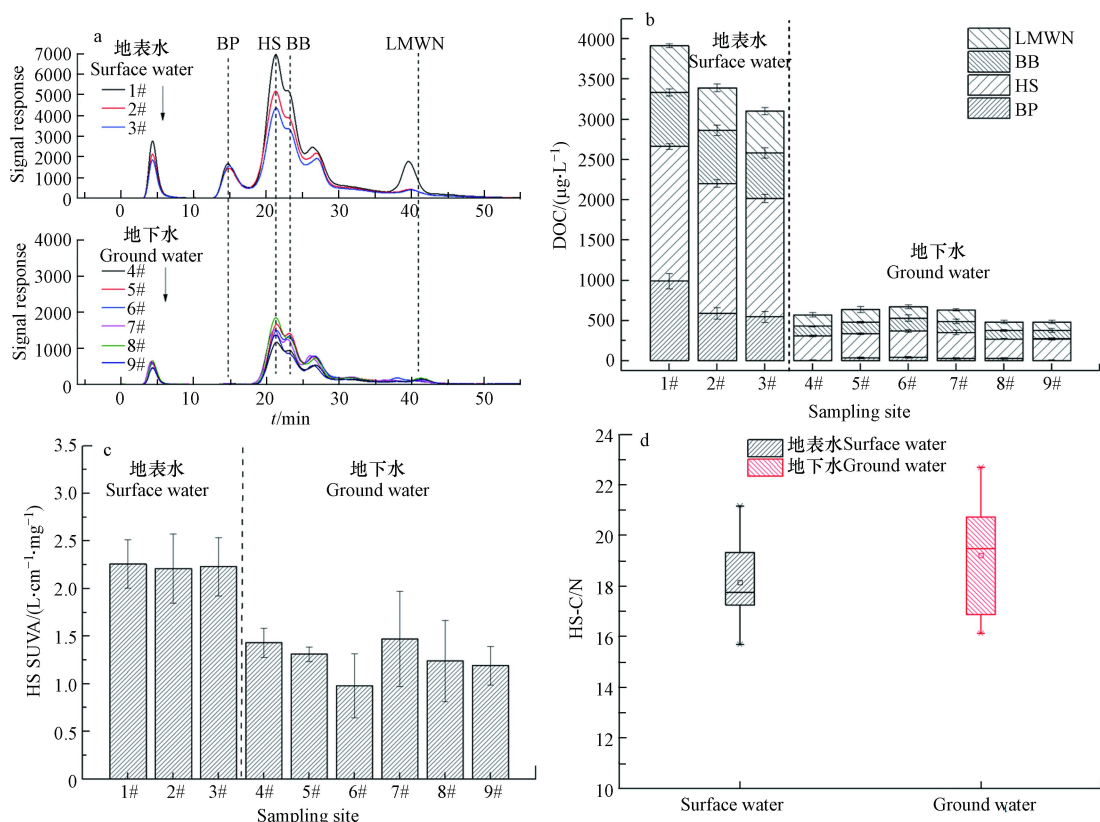


图 2 DOC 各组分色谱图(a)、浓度(b)、腐殖质的 SUVA 数值(c)和腐殖质的碳氮比(d)

Fig.2 Chromatogram (a) and concentration (b) of each component of DOC, the value distribution of HS-SUVA (c) and HS-C/N (d)

### 2.2.2 三维荧光光谱特征

Stedmon 和 Bro<sup>[19]</sup> 详细介绍了使用平行因子分析法处理溶解性有机物三维荧光数据的方法, 本研究使用该方法对获得的所有样品三维荧光数据进行处理, 得到如图 3 所示的 4 个荧光组分 C1、C2、C3 和 C4. C1 组分有两个特征峰, 最大 Ex/Em 波长为 240(310)nm/400 nm, 是微生物衍生或者水源类腐殖质<sup>[20-23]</sup>; C2 组分也有两个特征峰, 主峰和次峰的 Ex/Em 波长分别为 265 nm/470 nm 和 350 nm/470 nm, 通常被认为是陆源类腐殖质<sup>[20-21, 24-25]</sup>; C3 组分同样具有两个峰, Ex/Em 波长分别为 225 nm/340 nm 和 280 nm/340 nm, 为类色氨酸蛋白质<sup>[20-21, 24-25]</sup>; C4 组分的 Ex/Em 波长为 270 nm/300 nm, 为类酪氨酸蛋白质<sup>[24, 26-27]</sup>.

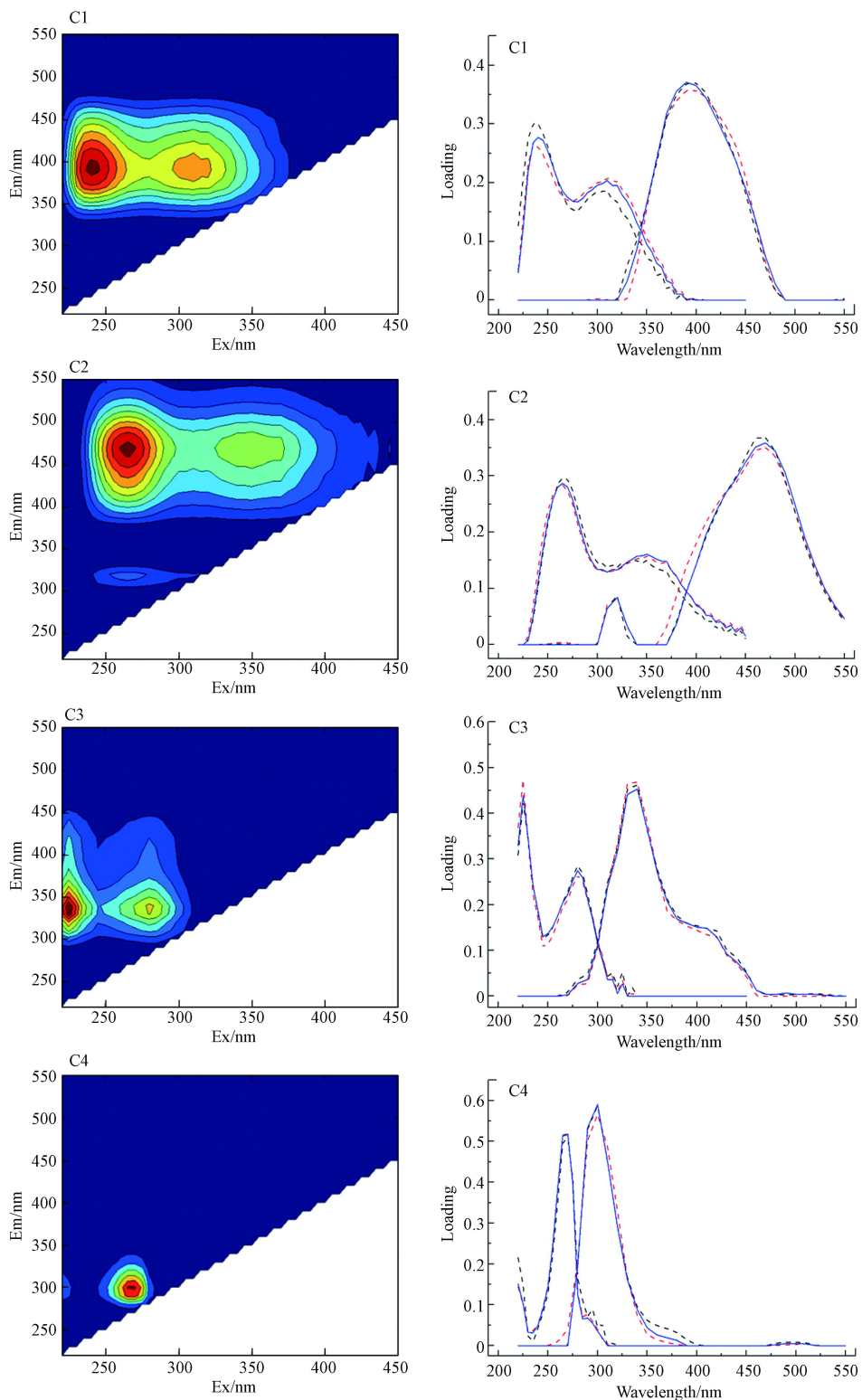


图3 溶解性有机物四种荧光组分三维荧光图谱(左)和相应组分的激发/发射波长图(右)  
(激发/发射波长图由各自独立的半组数据(黑色和红色虚线)和全组数据组成(蓝色实线))

**Fig.3** Contour plots of the four components identified from the complete EEM datasets (left) and the corresponding excitation/emission for the four reoccurring PARAFAC components (right)

The spectral loadings consist of two independent halves of the dataset (blue and red dotted lines) and the complete dataset (black solid line)

如图4所示,两类水DOM荧光物质含量和结构存在较大差异.地表水中C1、C2、C3和C4等4个荧光组分最大荧光强度均大于地下水(图4a),说明荧光性DOM含量高于地下水,与DOC检测结果一致.图4b显示,地表水中C1和C3组分加和占总荧光强度的70%,这是因为地表水不仅来自天然水

体,还有污水处理厂出水,导致水体中 DOM 既包括内源腐殖质(C1 组分来源),又易受到人为因素干扰(C3 组分来源). 地下水中 C1 和 C2 组分两者相加和占总荧光强度达 80% 以上,二者一方面来源于地表水,一方面来源于土壤腐殖质的分解. 类色氨酸蛋白质 C3 组分在地表水中含量较高,而地下水中并未明显检出. 当 C3 组分通过包气带进入地下水水体时,可能基本被微生物消耗,这同氨氮一致,可以推断 C3 组分的分解可能与氨氮的形成存在关联性.

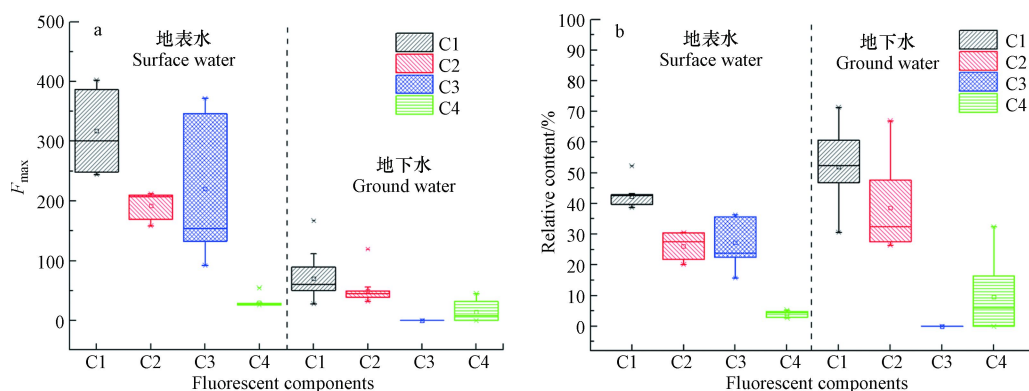


图 4 不同荧光组分最大荧光强度(a)和相对含量(b)

Fig.4 Maximum fluorescence intensity (a) and relative content (b) of different fluorescence components

### 2.2.3 有机物指标相关性分析

对 BP、HS、BB、LMWN、C1、C2、C3、C4、HS-SUVA、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 、DOC、三卤甲烷生成势 (THMFP)和二氯乙酸生成势(DCAAFP)等有机物指标进行了相关性分析,表 2 列出了各个有机物指标之间的相关系数. HS、BB 和 LMWN 的 3 个指标相互之间密切相关,三者中 HS 浓度含量最高且分子量最大,可以推断 BB(在本分析方法中 BB 也被定义为 HS 的分解产物)和 LMWN 由 HS 分解而来,部分 LMWN 也可能来源于 BB 组分. HS 同 C1 和 C2 荧光组分在各自分析方法中对应腐殖质组分,它们呈现显著相关关系. 虽然 C1 和 C2 二者来源不同,但它们的密切相关关系表明可能受相同因素制约,何小松等也发现了在寿光地下水中两者的密切相关性<sup>[28]</sup>. HS-SUVA 与 C1 和 C2 组分显著相关,说明它们芳香程度要远高于其他指标(组分). DOC 和  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  同 THMFP 和 DCAAFP 显著相关,且地表水 DBPFP 远大于地下水,表明有机物浓度越高,DBPFP 越大<sup>[29-31]</sup>. 以 LC-OCD-OND 表征来看, DBP 与 4 种组分的相关性从大到小顺序为  $\text{BB} > \text{HS} > \text{LMWN} > \text{BP}$ ,说明 BB 和 HS 是生成 DBP 的主要前体物;以三维荧光表征数据来看, C1 和 C2 组分与 DBP 相关性较高,二者可用于表征水体的 DBPFP<sup>[32-33]</sup>.

表 2 有机物指标相关性矩阵

Table 2 Correlation matrix of organic matter index

	BP	HS	BB	LMWN	C1	C2	C3	C4	HS-SUVA	$\text{COD}_{\text{Mn}}$	$\text{UV}_{254}$	DOC	THMFP	DCAAFP
BP	1	0.758**	0.742**	0.791**	0.739**	0.700**	0.752**	0.491**	0.468**	0.730**	0.568**	0.702**	0.621**	0.624**
HS		1	0.991**	0.979**	0.823**	0.855**	0.752**	0.394*	0.696**	0.988**	0.769**	0.977**	0.956**	0.930**
BB			1	0.966**	0.771**	0.800**	0.703**	0.352	0.651**	0.965**	0.717**	0.981**	0.966**	0.947**
LMWN				1	0.840**	0.864**	0.784**	0.389*	0.674**	0.968**	0.748**	0.939**	0.923**	0.878**
C1					1	0.951**	0.954**	0.508**	0.795**	0.868**	0.765**	0.745**	0.732**	0.617**
C2						1	0.893**	0.486**	0.821**	0.898**	0.771**	0.776**	0.754**	0.672**
C3							1	0.448*	0.676**	0.787**	0.686**	0.671**	0.670**	0.530**
C4								1	0.389*	0.433*	0.423*	0.302	0.279	0.268
HS-SUVA									1	0.756**	0.712**	0.631**	0.671**	0.553**
$\text{COD}_{\text{Mn}}$										1	0.809**	0.956**	0.936**	0.901**
$\text{UV}_{254}$											1	0.758**	0.725**	0.680**
DOC												1	0.948**	0.963**
THMFP													1	0.915**
DCAAFP														1

\*在0.1水平(双侧)上显著相关;\*\*在0.05水平(双侧)上显著相关.

### 2.3 水质指标主成分分析

主成分分析方法是一种有效的数据统计分析工具, 目前, 很多研究者用主成分分析方法研究水质数据<sup>[34, 35-36]</sup>. 本研究选取 BP、HS、Cl、C4、pH、NH<sub>4</sub>-N、K、Ca、Mg、Na、电导率、总硬度、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、UV<sub>254</sub>、DOC、THMFP、DCAAFP 和藻类等 22 项指标进行了主成分分析. 表 3 列出了水质指标主成分分析总方差解释, 虽然前 3 个主成分特征值均大于 1, 而前 2 个主成分方差贡献率已经达到 71.98%, 说明 2 个主成分能够解释大部分数据, 因此, 为了便于简化分析结果, 选取 2 个主成分进行提取分析.

表 3 水质指标主成分分析总方差解释

Table 3 Total variance interpretation of principal component analysis of water quality indicators

主成分 Principal Component	特征值 Eigenvalue	方差贡献率 Percentage of varianc	累积方贡献率 Cumulative	主成分 Principal Component	特征值 Eigenvalue	方差贡献率 Percentage of varianc	累积方贡献率 Cumulative
1	11.35733	51.62%	51.62%	12	0.11313	0.51%	98.80%
2	4.47767	20.35%	71.98%	13	0.08798	0.40%	99.20%
3	2.43275	11.06%	83.04%	14	0.05889	0.27%	99.47%
4	0.89466	4.07%	87.10%	15	0.04363	0.20%	99.67%
5	0.76532	3.48%	90.58%	16	0.03212	0.15%	99.82%
6	0.46994	2.14%	92.72%	17	0.01275	0.06%	99.87%
7	0.35438	1.61%	94.33%	18	0.00819	0.04%	99.91%
8	0.32121	1.46%	95.79%	19	0.00775	0.04%	99.95%
9	0.22235	1.01%	96.80%	20	0.00656	0.03%	99.98%
10	0.17368	0.79%	97.59%	21	0.00372	0.02%	99.99%
11	0.15468	0.70%	98.29%	22	0.00133	0.01%	100.00%

表 4 成分矩阵列出了各指标与 2 个主成分之间的相关关系, 指标与主成分相关性越大, 表示能够更大程度代表这一主成分. 与第一主成分(PC1)相关性较高的指标包括 HS、DOC、DCAAFP、THMFP、K 和 pH 等 6 项指标, 说明 PC1 主要反映以上指标; 电导率、Cl<sup>-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与第二主成分(PC2)相关性较高, 表明它们是 PC2 主要反应对象. 总体来看, 图 5 横坐标(PC1 所在轴)主要反映有机物指标, 纵坐标(PC2 所在轴)主要反映无机化合物. PC1 的正方向表示有机物指标及 K 和 pH 越来越大, 负方向则相反; PC2 正方向表示电导率、Cl<sup>-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>越来越大, 负方向则相反. 地表水处于图 5 中第一、四象限, 而地下水处于第二、三象限, 可以看出地表水以有机物指标占主导, 而地下水中无机化合物占优势. 虽然地下水有机物受到地表水影响, 但是两者水质仍然具有特征鲜明的区分界限, 表明人工补源工程尚未对地下水水质产生显著改变. 另外, 有的同一类型水样在图 5 上距离较远, 说明不同采样时间、不同采样地点, 同一类型水样水质也存在差异, 尤其以地表水更明显, 这与其来源不同有关.

表 4 提取 2 个主成分的成分矩阵

Table 4 Component matrix of extracting two principal components

水质指标 Water quality indicators	PC1	PC2	水质指标 Water quality indicators	PC1	PC2
BP	0.714	-0.181	总硬度	-0.523	0.595
HS	0.950	-0.053	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.849	0.210
Cl	0.731	-0.427	F <sup>-</sup>	0.785	0.388
C4	0.371	-0.208	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.522	0.567
pH	0.875	-0.180	Cl <sup>-</sup>	0.437	0.855
NH <sub>4</sub> -N	0.737	-0.198	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.513	0.719
K	0.935	0.139	UV <sub>254</sub>	0.747	-0.181
Ca	-0.694	0.469	DOC	0.962	0.073
Mg	0.717	0.544	THMFP	0.927	0.122
Na	0.687	0.483	DCAAFP	0.937	0.183
电导率	-0.002	0.944	藻类	0.251	-0.530



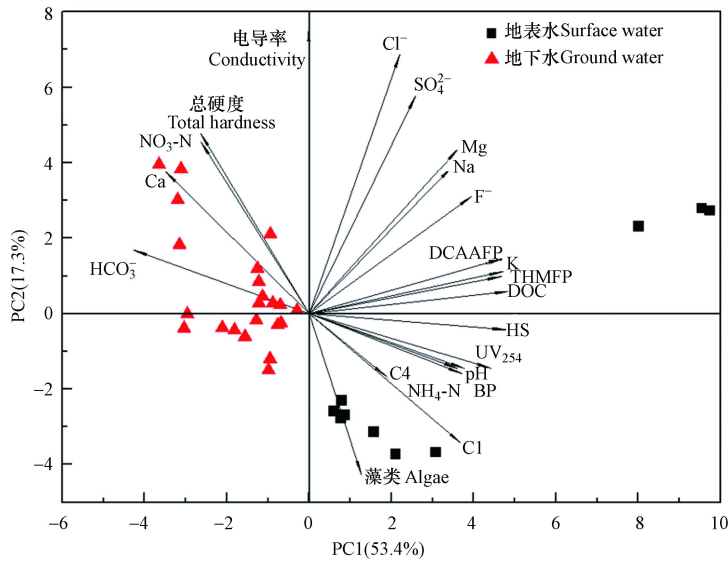


图5 水质指标在主成分上的载荷及地表水和地下水水样的分布

Fig.5 The load of water quality indicators on the principal component and the distribution of surface water and groundwater samples

### 3 结论(Conclusion)

(1)人工补源地表水和地下水水质化学类型均为  $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Na}$  型,除 K、Mg 和 F 外,地下水中无机离子均高于地表水。

(2)地表水 DOC 及不同分子量组分 BP、HS、BB 和 LMWN 浓度以及各个荧光组分强度均高于地下水,表明补源过程中 DOM 在包气带中得到很大程度去除。另外,地表水中荧光组分 C1 和 C3 占主导,而地下水中 C1 和 C2 组分中占优势,表明二者 DOM 结构存在差异。

(3)地表水 DBPFP 远高于地下水,表征腐殖质的相关指标 HS、BB、C1 和 C2 与它们呈现显著相关关系。

(4)地下水 DOM 受到补源水一定程度的影响,但二者水质仍具有各自典型特征,地表水主导指标为有机物,而地下水中无机化合物占优势,表明人工补源工程尚未对地下水水质产生显著改变。

(5)与天然补给相比,人工补源开展历史较短,补源水量不大,现阶段对地下水水质的影响仍然有限,但不能排除未来长期补源过程中,因补源地表水水质变差和水量增大可能对地下水水质带来不可逆的改变。因此,建议对玉符河人工补源水及其沿岸地下水水质进行长期动态监测,防止补源水对地下水产生潜在污染风险。

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] 刘立才,郑凡东,李炳华,等.南水北调水源在密怀顺水源地回灌的地下水水质变化试验 [J].水文地质工程地质,2015,42(4):18-22,55.  
LIU L C, ZHENG F D, LI B H, et al. Experiment of groundwater quality change for simulating the South-to-North water into the Mihuashun aquifer [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2015, 42(4): 18-22,55(in Chinese).
- [ 2 ] 冯帆,姜永海,廉新颖,等.地下水回补引发含水层氟释放次生风险的模拟研究 [J].环境科学研究,2020,33(6):1440-1450.  
FENG F, JIANG Y H, LIAN X Y, et al. Simulation study on secondary risk of aquifer fluoride release induced by groundwater recharge [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(6): 1440-1450(in Chinese).
- [ 3 ] DING G Y, CHEN G L, LIU Y D, et al. Occurrence and risk assessment of fluoroquinolone antibiotics in reclaimed water and receiving groundwater with different replenishment pathways [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 738: 139802.
- [ 4 ] HEBERER T, ADAM M. Transport and attenuation of pharmaceutical residues during artificial groundwater replenishment [J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 1: 22-25.
- [ 5 ] 成世才,卢兆群,张强,等.济南西部地区地下水水化学特征及演变机理浅析 [J].山东国土资源,2017,33(1):55-58.  
CHENG S C, LU Z Q, ZHANG Q, et al. Research on hydro-chemical characteristics and evolution of groundwater sources in west of

- Jinan City [J]. *Shandong Land and Resources*, 2017, 33(1): 55-58(in Chinese).
- [ 6 ] 吴兴波, 牛景涛, 牛景霞. 玉符河大型人工回灌补给地下水保泉试验研究 [J]. *水电能源科学*, 2003, 21(4): 53-55.  
WU X B, NIU J T, NIU J X. Experimental research on artificial compensation in yufu river for groundwater to protect springs [J]. *Hydroelectric Energy*, 2003, 21(4): 53-55(in Chinese).
- [ 7 ] 李凤丽, 王维平, 徐巧艺, 等. 济南市玉符河多水源回灌岩溶水水质风险评价 [J]. *中国岩溶*, 2017, 36(5): 751-758.  
LI F L, WANG W P, XU Q Y, et al. Assessment of water quality risk from Karst aquifer recharge with multi-source water in the Yufuhe River, Ji'nan [J]. *Carsologica Sinica*, 2017, 36(5): 751-758(in Chinese).
- [ 8 ] 朱彪, 陈喜, 张志才, 等. 西南喀斯特流域枯季地下水电导率特征及水-岩作用分析 [J]. *地球与环境*, 2019, 47(4): 459-463.  
ZHU B, CHEN X, ZHANG Z C, et al. Characteristics of groundwater conductivity in dry season and water-rock interaction implications in a southwest Karst Basin [J]. *Earth and Environment*, 2019, 47(4): 459-463(in Chinese).
- [ 9 ] 夏绮文, 李炳华, 何江涛, 等. 潮白河再生水生态补给河道区浅层地下水氮转化 [J]. *环境科学研究*, 2021, 34(3): 618-628.  
XIA Q W, LI B H, HE J T, et al. Nitrogen transformation of shallow groundwater in river area of ecological recharge of reclaimed water in chaobai river [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(3): 618-628(in Chinese).
- [ 10 ] 鲁垠涛, 刘芳, 姚宏, 等. 北京密云水库小流域地下水硝酸盐污染来源示踪 [J]. *环境化学*, 2016, 35(1): 180-188.  
LU Y T, LIU F, YAO H, et al. Source analysis of nitrate pollution source in groundwater in A Small Watershed of Miyun Reservoir in Beijing [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(1): 180-188(in Chinese).
- [ 11 ] 王卓微, 赵新锋, 庞园, 等. 溪流河流域地下水水化学时空特征及源辨析 [J]. *环境化学*, 2017, 36(12): 2701-2710.  
WANG Z W, ZHAO X F, PANG Y, et al. Spatial and seasonal geochemical and stable isotopic characteristics of groundwater associated with flow system and source identification in Liuxi River catchment [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(12): 2701-2710(in Chinese).
- [ 12 ] HUBER S A, BALZ A, ABERT M, et al. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND) [J]. *Water Research*, 2011, 45(2): 879-885.
- [ 13 ] 王雪莲, 席彩杰, 杨琦, 等. 包气带中污染物的天然降解作用 [J]. *新疆环境保护*, 2005, 27(3): 40-43.  
WANG X L, XI C J, YANG Q, et al. Natural degradation of contaminants in unsaturated zone [J]. *Environmental Protection of Xinjiang*, 2005, 27(3): 40-43(in Chinese).
- [ 14 ] 武宇辉, 杨悦锁, 赵传起, 等. 水环境中微生物胞外聚合物对污染物迁移和归宿影响的研究进展 [J]. *化工学报*, 2018, 69(8): 3303-3317.  
WU Y H, YANG Y S, ZHAO C Q, et al. A review on effects of extracellular polymeric substances on contaminants fate & transport in soil and water environment [J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(8): 3303-3317(in Chinese).
- [ 15 ] RUTLIDGE H, MCDONOUGH L K, OUDONE P, et al. Characterisation of groundwater dissolved organic matter using LC-OCD: Implications for water treatment [J]. *Water Research*, 2021, 188: 116422.
- [ 16 ] 张远, 张彦, 于涛. 太湖典型湖区沉积物外源有机质贡献率研究 [J]. *环境科学研究*, 2011, 24(3): 251-258.  
ZHANG Y, ZHANG Y, YU T. Contribution rate of exogenous organic matter in sediments from typical areas of Taihu Lake [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(3): 251-258(in Chinese).
- [ 17 ] HOOD E, WILLIAMS M W, MCKNIGHT D M. Sources of dissolved organic matter (DOM) in a Rocky Mountain stream using chemical fractionation and stable isotopes [J]. *Biogeochemistry*, 2005, 74(2): 231-255.
- [ 18 ] 袁博, 郭梦京, 郑兴, 等. 灞河流域溶解性有机质分子量分级表征及其与水质的相关性 [J]. *应用生态学报*, 2018, 29(11): 3773-3782.  
YUAN B, GUO M J, ZHENG X, et al. Molecular weight fractionated characterization of dissolved organic matter and its correlation with water quality in the Bahe River Basin, Northwest China [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2018, 29(11): 3773-3782(in Chinese).
- [ 19 ] STEDMON C A, BRO R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial [J]. *Limnology and Oceanography:Methods*, 2008, 6(11): 572-579.
- [ 20 ] 陈永娟, 胡玮璇, 庞树江, 等. 北运河水体中荧光溶解性有机物空间分布特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2016, 37(8): 3017-3025.  
CHEN Y J, HU W X, PANG S J, et al. Spatial distribution characteristics and source analysis of dissolved organic matter in Beiyun River [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(8): 3017-3025(in Chinese).
- [ 21 ] 程庆霖, 郑丙辉, 王圣瑞, 等. 滇池水体有色溶解性有机质(CDOM)三维荧光光谱特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(3): 698-703.  
CHENG Q L, ZHENG B H, WANG S R, et al. Optical signatures of chromophoric dissolved organic matter in water body of Tien Lake [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(3): 698-703(in Chinese).
- [ 22 ] SHAO S L, LIANG H, QU F S, et al. Fluorescent natural organic matter fractions responsible for ultrafiltration membrane fouling: Identification by adsorption pretreatment coupled with parallel factor analysis of excitation-emission matrices [J]. *Journal of Membrane*

- Science*, 2014, 464: 33-42.
- [23] TIAN J Y, WU C W, YU H R, et al. Applying ultraviolet/persulfate (UV/PS) pre-oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling by natural organic matter (NOM) in surface water [J]. *Water Research*, 2018, 132: 190-199.
- [24] 朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 等. 亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析 [J]. *环境科学*, 2019, 40(1): 164-171. ZHU A J, SUN D Y, TAN J, et al. Parallel factor analysis of fluorescence excitation emission matrix spectroscopy of CDOM from the mid-culture period of shrimp ponds in a subtropical estuary [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(1): 164-171 (in Chinese).
- [25] 靳百川, 蒋梦云, 白文荣, 等. 三维荧光光谱-平行因子法解析再生水补给人工湿地DOM的光谱特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(4): 1240-1245. JIN B C, JIANG M Y, BAI W R, et al. Fluorescence spectra characteristics of reclaimed water to replenish constructed wetlands using EEM-PARAFAC [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(4): 1240-1245 (in Chinese).
- [26] 祝鹏, 华祖林, 李惠民. PARAFAC法解析太湖水体DOM三维荧光光谱 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(6): 1619-1625. ZHU P, HUA Z L, LI H M. PARAFAC method used for analysis of three-dimensional fluorescence spectra of DOM in Taihu Lake [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(6): 1619-1625 (in Chinese).
- [27] 陈继芬, 贺子欣, 党丽慧, 等. 利用光谱分析法表征银川市湿地水体中溶解性有机质的特征 [J]. *环境化学*, 2021, 40(8): 2524-2534. CHEN J F, HE Z X, DANG L H, et al. Characterization of dissolved organic matter in the surface water of the Yinchuan Wetlands using spectroscopic analysis [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(8): 2524-2534 (in Chinese).
- [28] 何小松, 席北斗, 张鹏, 等. 地下水中溶解性有机物的季节变化特征及成因 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35(3): 862-870. HE X S, XI B D, ZHANG P, et al. The seasonal distribution characteristics and its reasons of dissolved organic matter in groundwater [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(3): 862-870 (in Chinese).
- [29] 何洪威, 周达诚, 王保强, 等. 珠江水体中有机物分布、组成及与消毒副产物生成的关系 [J]. *环境科学*, 2012, 33(9): 3076-3082. HE H W, ZHOU D C, WANG B Q, et al. Relationship between dissolved organic carbon and DBP in the Pearl River water [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(9): 3076-3082 (in Chinese).
- [30] ZHOU X L, ZHENG L L, CHEN S Y, et al. Factors influencing DBPs occurrence in tap water of Jinhua Region in Zhejiang Province, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 171: 813-822.
- [31] LOU J C, HUANG C E, HAN J Y, et al. Generation of disinfection by-products (DBPs) at two advanced water treatment plants [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 162(1/2/3/4): 365-375.
- [32] WATSON K, FARRÉ M J, LEUSCH F D L, et al. Using fluorescence-parallel factor analysis for assessing disinfection by-product formation and natural organic matter removal efficiency in secondary treated synthetic drinking waters [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 640/641: 31-40.
- [33] JUTAPORN P, ARMSTRONG M D, CORONELL O. Assessment of C-DBP and N-DBP formation potential and its reduction by MIEX® DOC and MIEX® GOLD resins using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis [J]. *Water Research*, 2020, 172: 115460.
- [34] 杨盼, 卢路, 王继保, 等. 基于主成分分析的spearman秩相关系数法在长江干流水质分析中的应用 [J]. *环境工程*, 2019, 37(8): 76-80. YANG P, LU L, WANG J B, et al. Analysis of water quality trend in the main stream of the Yangtze River based on principal component analysis [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(8): 76-80 (in Chinese).
- [35] 张莹莹, 卢毅敏. 采用主成分分析和水质标识指数评价敖江流域水质 [J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2019, 40(1): 93-100. ZHANG Y Y, LU Y M. Water quality evaluation of aojiang river basin using principal component analysis and water quality index [J]. *Journal of Huaqiao University (Natural Science)*, 2019, 40(1): 93-100 (in Chinese).
- [36] 蔡文良, 许晓毅, 罗固源, 等. 长江重庆段溶解性有机物的荧光特性分析 [J]. *环境化学*, 2012, 31(7): 1003-1008. CAI W L, XU X Y, LUO G Y, et al. Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in the Chongqing section of Yangtze River [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(7): 1003-1008 (in Chinese).