

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2020.398>



长江中游沿岸地下水中有有机质分子组成特征及其对碘富集的指示

薛江凯¹, 邓娅敏^{2*}, 杜尧², 罗义鹏¹, 程一涵²

1. 中国地质大学地质调查研究院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430078

摘要: 长期摄入高碘地下水(碘浓度 $>100\text{ }\mu\text{g/L}$)会造成人体甲状腺机能损伤. 天然有机质被认为是影响高碘地下水形成的关键组分, 为研究地下水中溶解性有机质(DOM)分子组成对碘富集的影响, 选取长江中游沿岸浅层地下水作为研究对象, 运用傅立叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR-MS)表征不同碘浓度地下水中DOM分子组成差异. 研究发现碘易富集在还原环境的浅层地下水中, 地下水中碘的浓度与溶解性有机碳(DOC)浓度无显著关系, DOM分子总数越多碘浓度越高; 高碘地下水较低碘水DOM分子均一性、多样性更强, 氧化程度和不饱和程度更高, 含更多芳香性结构. 长江中游沿岸高碘地下水的形成受DOM分子组成控制, 主要与不饱和程度高尤其是含芳香性结构的大分子DOM有关, 含芳香性结构的DOM分子与碘络合在高碘地下水的形成过程中起重要作用.

关键词: 地下水; 碘; 溶解性有机质; 分子组成; 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪; 水文地质.

中图分类号: P641

文章编号: 1000-2383(2021)11-4140-10

收稿日期: 2020-11-25

Molecular Characterization of Dissolved Organic Matter (DOM) in Shallow Aquifer along Middle Reach of Yangtze River and Its Implications for Iodine Enrichment

Xue Jiangkai¹, Deng Yamin^{2*}, Du Yao², Luo Yipeng¹, Cheng Yihan²

1. *Institute of Geological Survey, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*

2. *School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China*

Abstract: Long-term uptake of high iodine groundwater (iodine concentration $>100\text{ }\mu\text{g/L}$) leads to thyroid dysfunction. Natural organic matter is considered to be the key factor affecting the formation of high iodine groundwater. In order to figure out the impact of molecular composition of dissolved organic matter (DOM) on iodine enrichment in groundwater, the DOM in shallow groundwater with different iodine concentrations along the Middle Reach of the Yangtze River was characterized by FT-ICR-MS. Results indicate that iodine was easily enriched in strong reducing environment, and iodine concentrations in groundwater had no significant relationship with DOC concentrations, but had a significant positive correlation with numbers of DOM molecules. Compared with low iodine groundwater, DOM in high iodine groundwater characterized with greater uniformity and diversity, more oxidized and unsaturated molecular composition, containing more aromatic structures. The enrichment of iodine in shallow

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(No. 41977174); 中国地质调查局二级项目委托项目(No. 2020040010).

作者简介: 薛江凯(1998—), 男, 硕士研究生, 主要从事地下水污染与防治、碘的水文生物地球化学循环等方面的研究工作. ORCID: 0000-0002-6583-575X. E-mail: 929213415@qq.com

*** 通讯作者:** 邓娅敏, ORCID: 0000-0002-4815-7176. E-mail: yamin.deng@cug.edu.cn

引用格式: 薛江凯, 邓娅敏, 杜尧, 等, 2021. 长江中游沿岸地下水中有有机质分子组成特征及其对碘富集的指示. 地球科学, 46(11):4140-4149.

groundwater along the Middle Reach of the Yangtze River was closely related to the molecular composition of DOM. Complexation of DOM molecules containing aromatic structure with iodine plays an important role in the formation of high iodine groundwater.

Key words: groundwater; iodine; dissolved organic matter; molecular composition; FT-ICR-MS; hydrogeology.

0 引言

碘是人体必需的营养元素,人群饮用高碘水已被证明会导致甲状腺肿和甲状腺功能减退等病例增加(Laurberg *et al.*, 2006, 2010; Andersen *et al.*, 2008; Henjum *et al.*, 2010).水源性高碘甲状腺肿已成为全球关注的公共卫生问题(Henjum *et al.*, 2012; Fuge and Johnson, 2015),瑞士、丹麦等多个国家先后报道有水源性高碘甲状腺疾病(Konno *et al.*, 1994; Andersen *et al.*, 2002),我国是世界上水源性高碘病区分布面积最大的国家,12个省市存在高碘地下水,受威胁人口近4 000万,主要分布于黄淮海平原(华北平原)、干旱内陆盆地和沿海地区等(Wang *et al.*, 2018; 孙殿军等, 2019).高碘地下水的成因研究受到广泛关注.

碘在地下水中的富集离不开其载体,不同的载体对碘的吸附能力存在差异,有机质是土壤中碘最主要的载体(Li *et al.*, 2014),富含铁、铝、锰氧化物或粘土矿物的土壤同样具有较高吸附碘的能力,但比起有机质对碘的吸附相对较弱一些.吸附在有机质表面或与有机质结合的碘,随有机质的分解进入地下水被认为是高碘地下水主要的形成机制(Santschi and Schwehr, 2004; Zhang *et al.*, 2013).近几年,有机质与碘的相互作用成为高碘地下水的研究热点:Assemi and Erten (1994)比较有机质与各类矿物质对碘的吸收量,发现有机质对碘的吸收能力比矿物质更强;Hansen *et al.* (2011)研究发现腐殖质控制地下水中碘的迁移富集.目前应用最为广泛的三维荧光光谱与平行因子分析联用法(EEM-PARAFAC)可以获得有机质的有效信息,但局限性在于仅可获得地下水环境中有机质的成分和动力学因素(鲁宗杰等, 2017),尚未有研究从不同地下水体中有机质分子组成的角度进行高碘地下水成因分析.傅立叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR-MS)由于具备高分辨率、高质量精度等优点,已成为有机质分子组成分析的重要研究手段.杨红霞等(2017)发现地下水中含大量生物聚合物,并借助该技术研究了DOM的季节性变化规律;Niu *et al.* (2018)发现脂肪类有机质分子的产生主要与微生物活动有关;曾

纯品等(2017)判定地下水中有有机污染物主要为一元饱和脂肪酸等含大量羧酸基团的分子;还有很多学者利用这项技术探究不同赋存介质中有机质的分布特征(Kaiser and Kalbitz, 2012; Zhang *et al.*, 2016; Schmidt *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2020).

高碘地下水主要分布在沿海地区和干旱-半干旱内陆地区(Zhang *et al.*, 2013; Voutchkova *et al.*, 2014),沿海地区碘主要来源于海洋,而内陆地区因干旱-半干旱气候,蒸发浓缩作用强烈,最终造成地下水中碘的富集.近年来本项目组在长江中游河湖平原的水文地质调查中发现长江中游河曲沿岸存在高碘地下水,该区的气候条件和水文地质背景与沿海、干旱内陆盆地差异显著.本文结合FT-ICR-MS测试技术表征长江中游沿岸浅层地下水中DOM分子组成特征,进一步探讨其对碘富集的影响,为区域地下水开发利用与供水安全保障提供科学依据,同时也可丰富完善高碘地下水成因理论.

1 研究区概况

研究区位于湖北省中南部,西起宜昌,东至武汉,北自荆门,南接洞庭湖平原,属亚热带季风气候,降雨多集中在6~8月,年平均降雨量为1 269 mm,年平均蒸发量为1 200 mm.区内第四系孔隙地下水系统分为孔隙潜水含水岩组(Q_4)、孔隙承压水含水岩组(Q_{2+3}).

孔隙潜水含水层组含水介质颗粒较细,径流途径短,流速较慢,径流条件差,水位埋深较浅,一般为0.5~1.0 m.含水层透水性较差,与隔水层之间没有明显的界限.主要接受大气降水和地表水入渗补给,主要排泄方式为蒸发排泄、向地表水排泄和人工排泄.

孔隙承压水含水岩组岩性主要为粉砂、细砂、砂砾石,夹粘土透镜体,普遍含有淤泥.含水层厚度变化较大,平原腹地厚度最大可达90~100 m,边缘地带可薄至10~15 m.除相邻含水层的渗入补给,由于隔水顶板被长江、汉江切穿,地表水也是该含水层的重要补给来源.由于地势平缓,地下水水力坡度小,径流比较滞缓.蒸发作用较弱,主要排泄方

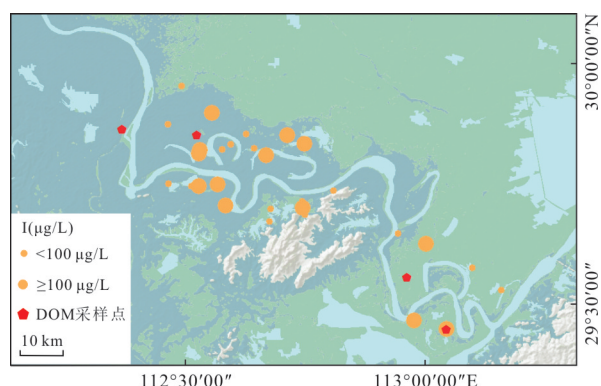


图1 研究区采样点位置和地下水碘浓度分布情况

Fig.1 Location of sampling sites and spatial distribution of iodine concentration in shallow groundwater in the study area

式为向地表水排泄、向邻区排泄和人工排泄。

研究区内浅层地下水分布广泛,补给条件好,水资源丰富,是分散性饮用水和农业灌溉的主要水源,同时也是补给中、深层水的重要水源之一。长江中游江汉平原一直是劣质地下水研究的重点地区,项目组在过去研究发现浅层承压地下水中存在原生砷和氨氮异常等问题(邓娅敏等, 2015; Du *et al.*, 2017, 2020),近期调查发现长江中游河曲沿岸浅层地下水中碘浓度远超《水源性高碘地区和地方性高碘甲状腺肿病区的规定(GB/T19380-2016)》所规定的 $100\text{ }\mu\text{g/L}$,严重威胁当地居民的饮水安全。

2 材料与方法

2.1 地下水样采集与测试

2019年8月在长江中游沿岸的石首市、监利市及周边地区,共采集32个地下水样。地下水样来自各个村镇的民用压水井、敞口井,井深位于地表以下5~40 m之间(图1)。

在开泵10 min后采集水样,采样瓶提前用硝酸浸泡后用蒸馏水清洗3遍,并且采样前用待取样品润洗3次,所有样品经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,取样时保证样品装满采样瓶,采集完成后进行现场参数的测定。用于阳离子和微量元素分析的水样保存于30 mL PET瓶中加入浓 HNO_3 至 $\text{pH}<2$;用于阴离子分析的水样不添加保护剂,直接保存于30 mL PET瓶中;用于总碘、碘形态分析的样品用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后置于40 mL棕色玻璃瓶中;用于DOM分析的样品通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜真空抽滤至

250 mL棕色玻璃瓶,加入高纯盐酸酸化至 $\text{pH}<2$ 。所有水样在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下避光保存,直至分析。

地下水样现场测试指标有:水温(T)、 pH 、 Eh 、电导率(EC);碱度在采样后24 h内,通过滴定法测定;阳离子(如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)使用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES, Thermo ICAP 7600)测定,最低检出浓度为 0.001 mg/L ;阴离子(如 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 等)通过离子色谱仪(ICS-2100)测定,最低检出浓度为 0.01 mg/L ;总碘和微量元素用电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7700 ICP-MS)测定,检出限为 $0.001\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

2.2 样品前处理及ESI-FT-ICR-MS分析

DOM大多含羟基、羧基和氨基等官能团,在负离子ESI模式下这类化合物可得到有效的响应,因此我们选择ESI-FT-ICR-MS进行分析鉴定(王威等, 2020)。为清除可能影响分析结果的杂质,需对水样进行预处理:将SPE小柱放置于多孔真空装置上,依次使用3倍柱体积的甲醇和3倍柱体积的酸化超纯水($\text{pH}=2$)淋洗(5 mL/min (1滴/s));之后采用多孔固相萃取装置-安全瓶-真空泵连接的组合装置进行固相萃取,控制流速为 5 mL/min (1滴/s);萃取完毕后用3倍柱体积酸化超纯水淋洗(1滴/4~6 s),再通过氮吹去除柱子内的水分;SPE柱干燥充分后,使用1倍柱体积的甲醇洗脱,速度维持在 1 mL/min 左右;最后使用1倍柱体积高纯甲醇洗脱,在 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 下避光保存,待后续分析。

本次研究选取4个不同碘浓度梯度的地下水样品对DOM进行表征分析,分析过程在中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室分析测试中心完成。

3 结果与讨论

3.1 地下水中碘浓度与DOM分子数目

研究区地下水中碘浓度范围为 $2.22\sim 1\,590\text{ }\mu\text{g/L}$ (表1),地下水水化学类型为 $\text{HCO}_3-\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 型。地下水 Eh 平均值为 -104.14 mV ,地下水中 NO_3^- 浓度普遍较低,绝大多数水样中 NO_2^- 和 SO_4^{2-} 浓度低于检出限,表明还原环境有利于碘的富集。

从碘浓度与DOC浓度的关系图可以看出(图2),该地区地下水中DOC浓度高(DOC 浓度 $>10\text{ mg/L}$)和DOC浓度低的水样中都出现了高碘水,地下水中碘的浓度与DOC浓度无显著关系。而比较不同碘浓度地下水中DOM分子总数(图3),随

表 1 研究区地下水主要水化学组分特征统计
Table 1 Statistical summary of basic groundwater hydro-chemistry in the study area

样品数(n=32)	最大值	最小值	平均值
I (μg/L)	1 590.0	2.2	189.0
pH	8.04	6.85	7.19
Eh (mV)	157.0	-171.0	-104.1
TDS(mg/L)	1 308.0	90.0	503.0
Ca ²⁺ (mg/L)	273.0	41.7	154.0
Na ⁺ (mg/L)	98.0	9.7	20.9
K ⁺ (mg/L)	136.0	0.4	6.4
Mg ²⁺ (mg/L)	128.0	10.1	42.1
NO ₃ ⁻ (mg/L)	79.6	0.3	5.1
NO ₂ ⁻ (mg/L)	3.0	<0.01	-
Cl ⁻ (mg/L)	77.4	0.3	7.6
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	1 753.0	127.0	769.0
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	880.0	<0.01	-
NH ₄ ⁺ (mg/L)	22.7	0.01	7.0
As (μg/L)	588	2.4	171.0

注:“-”指绝大多数水样的浓度低于检测限.

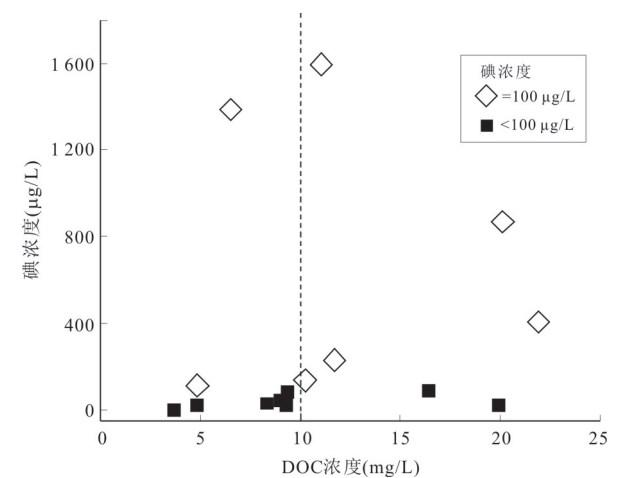


图 2 地下水中碘浓度与 DOC 浓度的关系
Fig.2 Relationship between iodine concentration and DOC concentration in groundwater

着碘浓度的增加,地下水中 DOM 分子总数呈递增趋势,碘浓度为 24.6 μg/L 的水样中 DOM 分子总数为 3 065,而在碘浓度为 230 μg/L 的水样中, DOM 分子总数高达 6 112. 碘浓度与 DOM 分子总数及分子组成有关,并非所有 DOM 都参与碘富集的生物地球化学过程,需要对 DOM 分子组成进行表征以识别有机质对碘富集的影响.

3.2 不同碘浓度地下水中 DOM 分子组成

不同碘浓度的地下水中 DOM 的 ESI FT-ICR 质谱图显示(图 4),该地区水样中的 DOM

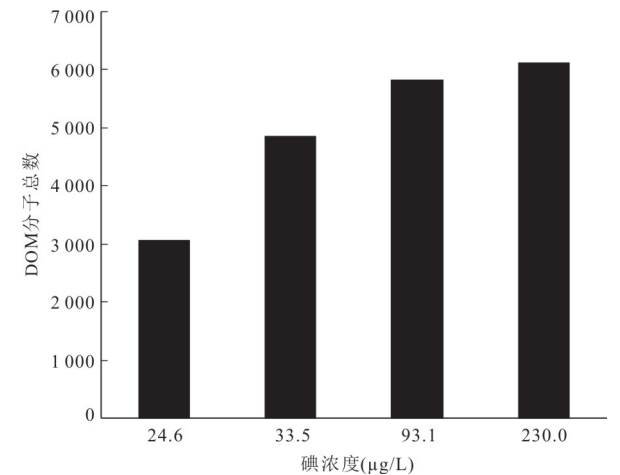


图 3 不同碘浓度的地下水中 DOM 分子总数柱状图
Fig.3 Histogram of the total number of DOM molecules in groundwater with different iodine concentrations

质量分布在 200~750 m/z,低碘水质量重心在 350 m/z 左右,而随着碘浓度的增加,质量重心呈现上升的趋势,在碘浓度为 230 μg/L 的水样中可以看出质量重心接近于 400 m/z. 碘浓度低的水样质谱峰的整体变化较粗糙,高碘水样中高值出现的频次显著高于低碘水样,并且质谱峰的分布比较平滑,说明高碘水的有机质化合物组成比低碘水的化合物组成更均匀.

等效双键数(DBE)是分子中双键数与环状脂肪族化合物数目的总和,表征 DOM 分子的不饱和度.根据 DOM 化合物类型、DBE 值以及对应的质谱峰强度关系,在 4 个水样中共发现 5 大类化合物 N_xO_x、N₁O_xS、O_x、O_xCl 和 O_xS 类化合物,根据氧原子数目不同,又可分为数十小类化合物,高碘水化合物种类甚至可达上百种,低碘水的化合物多样性远低于高碘水(图 5).碘浓度低的水样 O_x 类化合物的质谱峰强度偏低,该差异可能是导致碘浓度差异的原因.低碘水的等效双键数(DBE)主要分布在 0~19,而高碘水中存在很大比例 DOM 的 DBE 数超过 20,最高可达 25,高 DBE 的 DOM 数目在高碘水中显著高于低碘水中的 DOM,低碘水中 DOM 各元素中多以单键的形式连接,可见高碘水中 DOM 的缩合程度较大.

低碘水的 DOM 分子中发现有 Cl 元素,但没有 S 元素. N₁O_xCl 类和 O_xCl 类化合物与 N_xO_x 类和 O_x 类化合物相比,质谱峰强度变化趋势大致相同,因此在后续的研究中将它们归为同类化合物进行分析.低碘水出现含 Cl 化合物这一现象,推测是由于

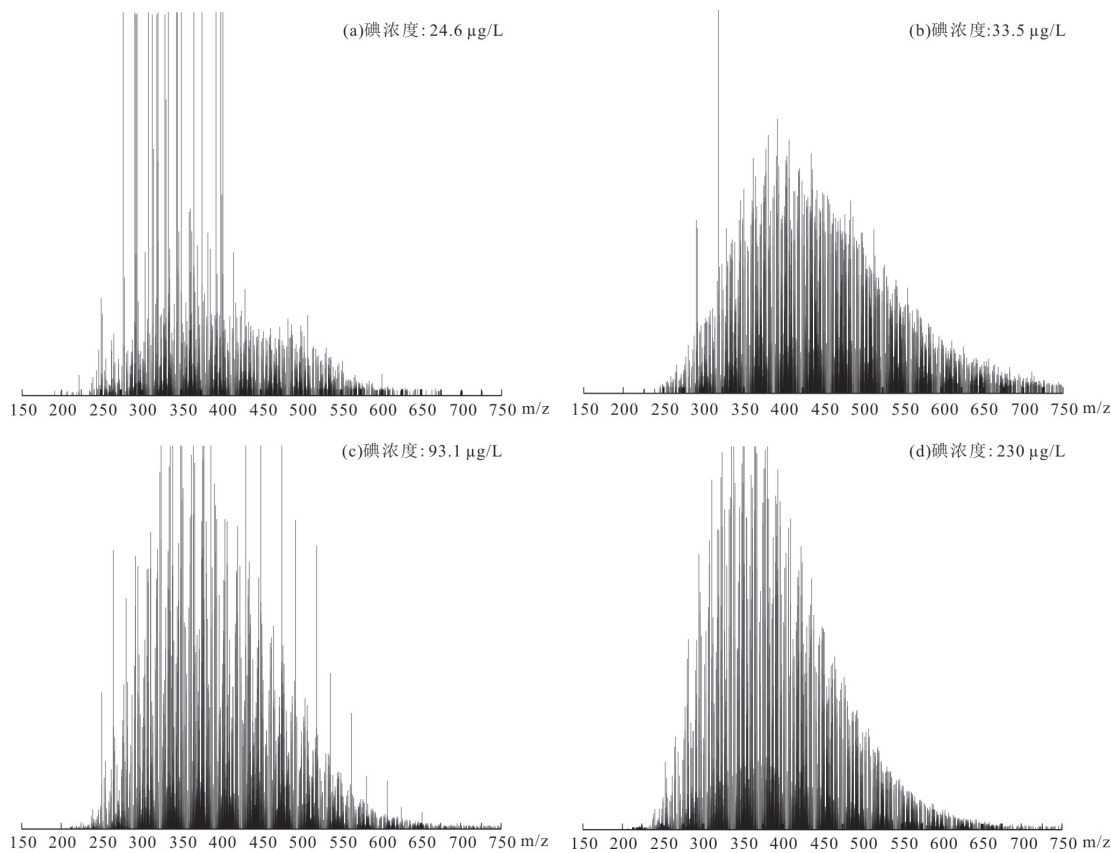


图4 不同碘浓度的地下水DOM的质谱分析谱图

Fig.4 Mass spectrum analysis of DOM in groundwater with different iodine concentrations
a,b,c,d 分别对应碘浓度为 24.6 $\mu\text{g/L}$, 33.5 $\mu\text{g/L}$, 93.1 $\mu\text{g/L}$ 和 230 $\mu\text{g/L}$ 的地下水样

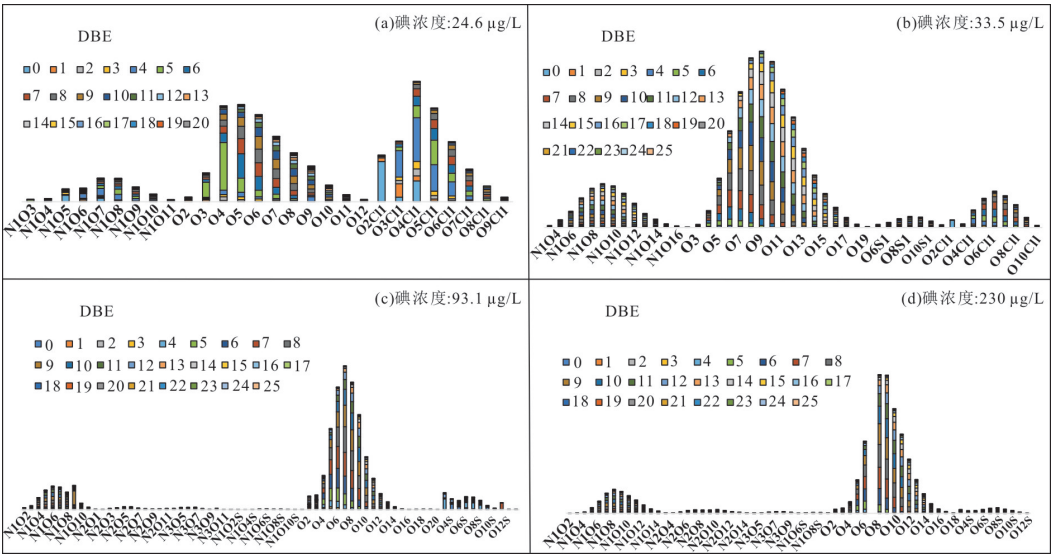


图5 地下水中DOM分子组成的相对丰度分布

Fig.5 Relative abundance distribution of DOM in groundwater
a,b,c,d 分别对应碘浓度为 24.6 $\mu\text{g/L}$, 33.5 $\mu\text{g/L}$, 93.1 $\mu\text{g/L}$ 和 230 $\mu\text{g/L}$ 的地下水样

其有机质分子氧化程度较低,碳骨架较长,易获得游离的氯分子(Zhang *et al.*, 2012).

比较高碘水和低碘水中DOM基本参数,可以发现高碘水比低碘水的 H/C 值更低,不饱和程度大

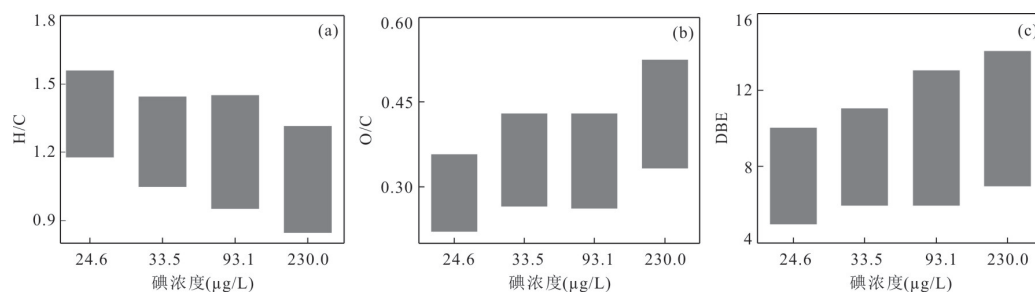


图 6 不同碘浓度地下水中 DOM 基本参数指标箱型图

Fig.6 DOM diagrams of DOM basic parameters and indicators

a. H/C;b. O/C;c.DBE

(图 6a),但高碘水的 O/C 值高,变化范围大,氧化程度高,碳骨架短(图 6b).高 DBE 值所占的比例随着碘浓度的增加明显增大(图 6c).

3.3 DOM 分子不饱和度和芳香性对地下水中碘富集的影响

该地区地下水有机质主要为 CHO 类化合物及其衍生物,后面将结合氧原子数目,表征不同碘浓度地下水体中 DOM 分子的不饱和度和芳香性特征,分析其对碘富集的影响.平均不饱和度($\text{DBE}_{\text{average}}$)的计算公式:

$$\text{DBE}_{\text{average}} = \frac{\sum_i I_i \times (\text{DBE})_i}{\sum_i I_i}, \quad (1)$$

其中, I_i 和 DBE_i 分别为每个 CHO 类分子的相对丰度和 DBE 值. $\text{DBE}_{\text{average}}$ 和氧原子数变化关系图显示(图 7),高碘水和低碘水呈现出两种截然不同的变化趋势,高碘水中 CHO 类分子的 $\text{DBE}_{\text{average}}$ 的变化趋势可以分为 $\text{O}_2 \sim \text{O}_5$ 的递减趋势和 $\text{O}_5 \sim \text{O}_{12}$ 的递增趋势两部分;低碘水中 CHO 类分子的 $\text{DBE}_{\text{average}}$ 在 $\text{O}_2 \sim \text{O}_{12}$ 范围内呈递增趋势.各部分变化趋势的相关性都很好,说明 DBE 和氧原子数目之间关系密切.Bae *et al.* (2011) 研究提出 $\text{DBE}_{\text{average}}$ 增加是由于形成了一定量的羧基官能团,递减可能是由于形成了醇类物质.在 $\text{O}_2 \sim \text{O}_{12}$ 范围内,大部分高碘水中 CHO 类分子的 $\text{DBE}_{\text{average}}$ 高于低碘水,尤其是在 $\text{O}_5 \sim \text{O}_{10}$ 这段化合物相对丰度信号强度明显高于其他类化合物的部分(图 5),该范围内高碘水的 $\text{DBE}_{\text{average}}$ 基本大于 10,说明不饱和程度高的 DOM 分子对碘的地球化学过程影响较大.

通过图 6 可知,DOM 分子的不饱和度与氧原子数目之间有密切联系,DBE-O 可以更好地比较高碘水和低碘水之间 DOM 分子不饱和度的差异.由图 8 可知,高碘水中 DOM 的 DBE-O 分布范围为 $-18 \sim$

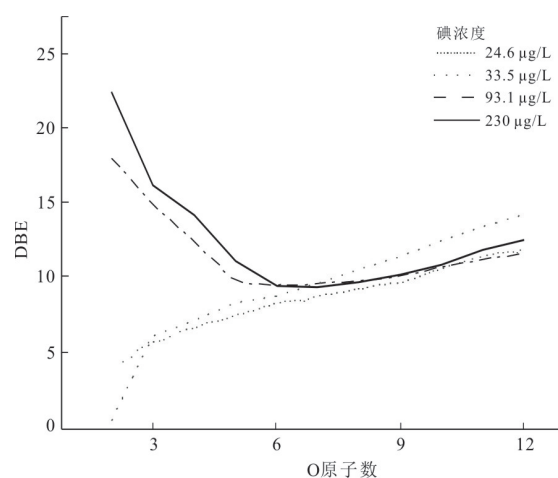


图 7 不同碘浓度地下水中 DOM 分子 DBE 和氧原子个数之间的关系

Fig.7 Relationship between DBE and oxygen atom number of DOM molecules in groundwater with different iodine concentrations

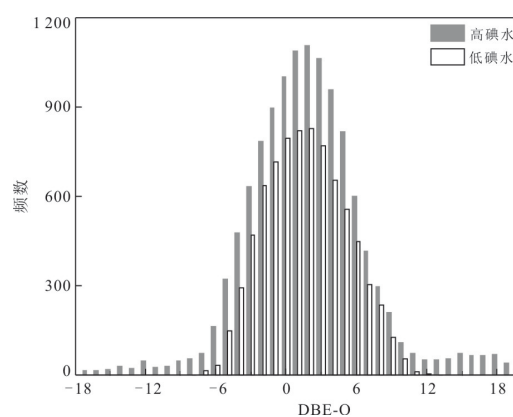


图 8 高碘地下水和低碘地下水样品中 DBE-O 的频数分布

Fig.8 Frequency distribution of DBE-O in high iodine groundwater and low iodine groundwater samples

20,而低碘水只有 $-8 \sim 12$,体现出高碘水中化合物多样性高.在所有范围内,低碘水中 DOM 分子数目

表 2 不同碘浓度地下水 DOM 芳香指数计算结果
Table 2 Results of DOM aromatic index in groundwater samples with different iodine concentrations

地下水 碘浓度	DBE-O=3 (%)		DBE-O=7 (%)		DBE-O=11 (%)	
	AI _{mod}	AI _{mod}	AI _{mod}	AI _{mod}	AI _{mod}	AI _{mod}
	>0.5	≥0.67	>0.5	≥0.67	>0.5	≥0.67
24.6 μg/L	6.25	—	60.22	4.304	60.00	40.00
33.5 μg/L	11.67	0.57	75.86	10.34	—	—
93.1 μg/L	13.28	0.59	68.42	11.96	93.33	68.89
230 μg/L	36.12	4.90	86.34	28.29	92.86	35.71

均少于高碘水,可以观察出,高度不饱和范围内(DBE 大于 15)和不饱和程度极低的范围内(DBE 小于 15)几乎很少有低碘水,高碘水中不饱和程度高的化合物数目明显比不饱和程度低的多,尤其是 DBE-O 大于 3 的范围内,数目差最大接近于 500.通过公式(3)计算得到的芳香指

数对不饱和程度高的分子进行参数分析:

$$AI_{mod} = \frac{1 + C - 0.5O - S - 0.5H}{C - 0.5O - S - N - P}, \quad (2)$$

其中,C,H,N,O,S 和 P 分别代表分子中 C,H,N,O,S 和 P 原子的数目.AI_{mod}>0.5 时表示分子含芳香性结构,AI_{mod}≥0.67 时表示分子含缩合芳香性结构(徐磊等,2019).计算结果见下表 2,DBE-O 等于 3 时低碘水中含芳香性结构的 DOM 不足 15%,而碘浓度为 230 μg/L 的水样中超过 30% 的 DOM 含芳香性结构,含缩合芳香性结构的 DOM 差距超过 4%;而当 DBE-O 等于 7 时,4 个水样中含芳香性结构和缩合芳香性结构的 DOM 占比上升幅度很大;尤其当 DBE-O 等于 11 时,高碘水中含芳香性结构和缩合芳香性结构的 DOM 分子占比越来越大,且总数目没有下降的趋势(表 2),超过 90% 的 DOM 含芳香性结构,两类水体相比,高碘水中 DOM 不饱和程度更大,芳香性更强.有研究

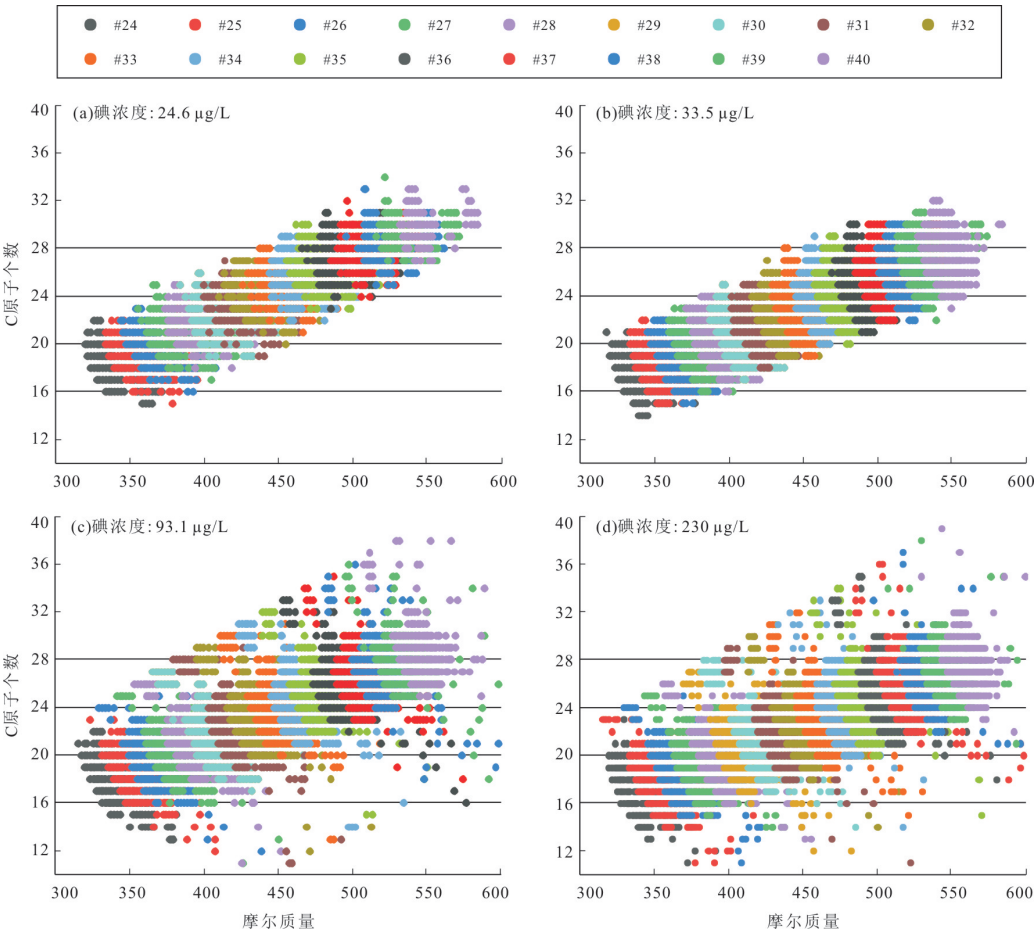


图 9 地下水中 C 原子数与 DOM 摩尔质量(范围在 300~600 m/z 之间)的关系
Fig.9 The relationship between the number of C atoms in groundwater and the molar mass of DOM (ranging from 300 m/z to 600 m/z)
a,b,c,d 分别对应碘浓度为 24.6 μg/L,33.5 μg/L,93.1 μg/L 和 230 μg/L 的地下水样

表明,在缺氧还原环境中,芳香性结构的有机质优先被微生物利用(Kellerman *et al.*, 2018; Lu *et al.*, 2020; McDonough *et al.*, 2020),这在高碘水成因研究中是一个值得关注的问题。

通过之前的分析,高碘地下水的形成主要与不饱和程度高的 DOM 分子有关,结合 DOM 的元素组成展开讨论。每一个颜色序列代表一个“岛”,“岛”上 C 原子数与 O 原子数之和相同。同一“岛”中,随着碘浓度的增加,高碘水的水平衍生和斜向衍生序列明显比低碘水长,意味着其氢氧原子数目增加或减少的幅度要比低碘水大,这一现象解释了之前图 8 中高碘水不饱和程度高的和不饱和程度低的 DOM 数目均比低碘水多的原因。与同一“岛”上的高碘水的 DOM 分子相比,低碘水的 DOM 分子总是以较高的 C 原子数出现,如第一个“岛”(C+O 等于 24),碘浓度为 24.6 $\mu\text{g/L}$ 的起始 C 原子数在 16 附近,而所有高碘水的起始 C 原子数明显低于 16,甚至接近于 10,这表示在 C 原子数和 O 原子数之和恒定的时候,低碘水的 DOM 分子中 O 原子数比高碘水中少,高碘水中可能含有更多的羧酸基团等双键结构,可见不饱和程度高的 DOM 分子更易参与碘富集的生物地球化学过程(图 9)。

通过上述分析,归纳出高碘水和低碘水中 DOM 的差异,发现碘的富集主要与水中不饱和程度高、高芳香的 DOM 有关。Qiao *et al.* (2020) 发现高碘地下水中 DOM 具有更不饱和、腐殖化程度更高、含更多芳香结构、生物可利用性更低的特点,与本研究江汉平原高碘地下水中 DOM 相似,但与砷不同,不同生物可利用性的有机质均可参与碘的生物地球化学进程:生物可利用性高的有机质易被微生物利用(Chen *et al.*, 2002; Waite and Truesdale, 2003),吸附在上面的碘在微生物活动过程中随着有机质的分解进入水中;而碘会与生物可利用性低、含芳香性结构的有机分子结合,这些有机分子与羟基发生取代反应后,最终再次释放出吸附于有机分子上的碘(Kaplan *et al.*, 2014)。后续可继续对 DOM 的分子类型和官能团特征进行探究,并结合土著微生物培养实验,深入研究 DOM 分子组成差异对高碘地下水成因机制的影响,为地下水中碘的富集机理的研究提供新的思路。

4 结论

(1) 高碘水水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型为

主,地下水样存在 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度低, NH_4^+ 浓度高的特点,并且 DOC 浓度高的地方高碘水所占的比例明显较大,强还原环境和丰富的有机质是碘富集的主控因素。

(2) 高碘水的 DOM 分子比低碘水均一性、多样性更强,氧化程度更高;在低碘水中发现含 Cl 化合物,这是由于其具备较长的碳链结构,缩合程度较小,易发生取代反应,获得游离的氯分子。

(3) 高碘地下水中 DOM 比较低碘水 DOM 分子中不饱和程度更大,含更多芳香性结构。长江中游沿岸地下水中碘的富集主要与不饱和程度更高的尤其是含芳香性结构的大分子 DOM 有关,碘与芳香性结构的有机质分子共价结合机理是高碘地下水成因后续研究中值得关注的重要问题。

致谢:感谢两位匿名审稿人和编委所提的建设性意见!

References

- Andersen, S., Guan, H. X., Teng, W. P., et al., 2008. Speciation of Iodine in High Iodine Groundwater in China Associated with Goitre and Hypothyroidism. *Biological Trace Element Research*, 128(2): 95–103. <https://doi.org/10.1007/s12011-008-8257-x>
- Andersen, S., Petersen, S.B., Laurberg, P., 2002. Iodine in Drinking Water in Denmark is Bound in Humic Substances. *European Journal of Endocrinology*, 147(5): 663–670. <https://doi.org/10.1530/eje.0.1470663>
- Assemi, S., Erten, H. N., 1994. Sorption of Radioiodine on Organic Rich Soil, Clay Minerals and Alumina. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 178(1): 193–204. <https://doi.org/10.1007/BF02068670>
- Bae, E., Yeo, I. J., Jeong, B., et al., 2011. Study of Double Bond Equivalents and the Numbers of Carbon and Oxygen Atom Distribution of Dissolved Organic Matter with Negative-Mode FT-ICR MS. *Analytical Chemistry*, 83(11): 4193–4199. <https://doi.org/10.1021/ac200464q>
- Chen, R. F., Zhang, Y., Vlahos, P., et al., 2002. The Fluorescence of Dissolved Organic Matter in the Mid-Atlantic Bight. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(20): 4439–4459. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00165-0)
- Deng, Y. M., Wang, Y. X., Li, H. J., et al., 2015. Seasonal Variation of Arsenic Speciation in Shallow Groundwater from Endemic Arsenicosis Area in Jiangnan Plain. *Earth Science*, 40(11): 1876–1886 (in Chinese with

- English abstract).
- Du, Y., Deng, Y. M., Ma, T., et al., 2020. Enrichment of Geogenic Ammonium in Quaternary Alluvial - Lacustrine Aquifer Systems: Evidence from Carbon Isotopes and DOM Characteristics. *Environmental Science & Technology*, 54(10): 6104–6114. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00131>
- Du, Y., Ma, T., Deng, Y. M., et al., 2017. Sources and Fate of High Levels of Ammonium in Surface Water and Shallow Groundwater of the Jiangnan Plain, Central China. *Environmental Science Processes & Impacts*, 19(2): 161–172. <https://doi.org/10.1039/c6em00531d>
- Fuge, R., Johnson, C. C., 2015. Iodine and Human Health, the Role of Environmental Geochemistry and Diet: A Review. *Applied Geochemistry*, 63: 282–302. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.013>
- Hansen, V., Roos, P., Aldahan, A., et al., 2011. Partition of Iodine (^{129}I and ^{127}I) Isotopes in Soils and Marine Sediments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102(12): 1096–1104. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.07.005>
- Henjum, S., Barikmo, I., Gjerlaug, A. K., et al., 2010. Endemic Goitre and Excessive Iodine in Urine and Drinking Water among Saharawi Refugee Children. *Public Health Nutrition*, 13(9): 1472–1477. <https://doi.org/10.1017/S1368980010000650>
- Henjum, S., Barikmo, I., Strand, T. A., et al., 2012. Iodine-Induced Goitre and High Prevalence of Anaemia among Saharawi Refugee Women. *Public Health Nutrition*, 15(8): 1512–1518. <https://doi.org/10.1017/S1368980011002886>
- Kaiser, K., Kalbitz, K., 2012. Cycling Downwards - Dissolved Organic Matter in Soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 52: 29–32. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.04.002>
- Kaplan, D. I., Denham, M. E., Zhang, S., et al., 2014. Radiiodine Biogeochemistry and Prevalence in Groundwater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(20): 2287–2335. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.828273>
- Kellerman, A. M., Guillemette, F., Podgorski, D. C., et al., 2018. Unifying Concepts Linking Dissolved Organic Matter Composition to Persistence in Aquatic Ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 52(5): 2538–2548. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05513>
- Konno, N., Makita, H., Yuri, K., et al., 1994. Association between Dietary Iodine Intake and Prevalence of Subclinical Hypothyroidism in the Coastal Regions of Japan. *The Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism*, 78(2): 393–397. <https://doi.org/10.1210/jcem.78.2.8106628>
- Laurberg, P., Cerqueira, C., Ovesen, L., et al., 2010. Iodine Intake as a Determinant of Thyroid Disorders in Populations. *Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism*, 24(1): 13–27. <https://doi.org/10.1016/j.beem.2009.08.013>
- Laurberg, P., Jørgensen, T., Perrild, H., et al., 2006. The Danish Investigation on Iodine Intake and Thyroid Disease, DanThyr: Status and Perspectives. *European Journal of Endocrinology*, 155(2): 219–228. <https://doi.org/10.1530/eje.1.02210>
- Li, J. X., Wang, Y. X., Guo, W., et al., 2014. Iodine Mobilization in Groundwater System at Datong Basin, China: Evidence from Hydrochemistry and Fluorescence Characteristics. *Science of the Total Environment*, 468–469: 738–745. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.092>
- Liu, B., He, Y. X., Zhang, Y. Z., et al., 2020. Natural and Anthropogenic Organic Matter Cycling between Coastal Wetlands and Rivers: A Case Study from Liao River Delta. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 236: 106610. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106610>
- Lu, Q. Y., He, D., Pang, Y., et al., 2020. Processing of Dissolved Organic Matter from Surface Waters to Sediment Pore Waters in a Temperate Coastal Wetland. *Science of the Total Environment*, 742: 140491. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140491>
- Lu, Z. J., Deng, Y. M., Du, Y., et al., 2017. EEMs Characteristics of Dissolved Organic Matter and Their Implication in High Arsenic Groundwater of Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5): 771–782 (in Chinese with English abstract).
- McDonough, L. K., O'Carroll, D. M., Meredith, K., et al., 2020. Changes in Groundwater Dissolved Organic Matter Character in a Coastal Sand Aquifer Due to Rainfall Recharge. *Water Research*, 169: 115201. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115201>
- Niu, X. Z., Harir, M., Schmitt-Kopplin, P., et al., 2018. Characterisation of Dissolved Organic Matter Using Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: Type-Specific Unique Signatures and Implications for Reactivity. *Science of the Total Environment*, 644: 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.351>
- Qiao, W., Guo, H. M., He, C., et al., 2020. Molecular Evidence of Arsenic Mobility Linked to Biodegradable Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 54(12): 7280–7290. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00737>

- Santschi, P. H., Schwehr, K. A., 2004. $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ as a New Environmental Tracer or Geochronometer for Biogeochemical or Hydrodynamic Processes in the Hydrosphere and Geosphere: The Central Role of Organo-Iodine. *Science of the Total Environment*, 321(1/2/3): 257–271. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.09.003>
- Schmidt, F., Koch, B. P., Goldhammer, T., et al., 2017. Unraveling Signatures of Biogeochemical Processes and the Depositional Setting in the Molecular Composition of Pore Water DOM across Different Marine Environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 207: 57–80. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.03.005>
- Sun, D. J., Gao, Y. H., Liu, H., 2019. Achievements and Prospects of Endemic Disease Prevention and Control in China in Past 70 Years. *Chinese Journal of Public Health*, 35(7): 793–796 (in Chinese with English abstract).
- Vouthkova, D. D., Kristiansen, S. M., Hansen, B., et al., 2014. Iodine Concentrations in Danish Groundwater: Historical Data Assessment 1933–2011. *Environmental Geochemistry and Health*, 36(6): 1151–1164. <https://doi.org/10.1007/s10653-014-9625-4>
- Waite, T. J., Truesdale, V. W., 2003. Iodate Reduction by Isochrysis Galbana is Relatively Insensitive to De-Activation of Nitrate Reductase Activity—Are Phytoplankton Really Responsible for Iodate Reduction in Seawater?. *Marine Chemistry*, 81(3–4): 137–148. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00013-6](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00013-6)
- Wang, W., Dou, W. Y., He, C., et al., 2020. Characterization of Surface Water Dissolved Organic Matter by Stepwise Elution Solid Phase Extraction Followed by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 39(5): 521–526 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. X., Zheng, C. M., Ma, R., 2018. Review: Safe and Sustainable Groundwater Supply in China. *Hydrogeology Journal*, 26(5): 1301–1324. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1795-1>
- Xu, L., Song, F. H., Qin, S., et al., 2019. Characterization of IHSS Nordic Lake Fulvic Acid by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 38(6): 637–642 (in Chinese with English abstract).
- Yang, H. X., Chen, J. L., Gao, J. X., et al., 2017. Characterization of Molecular Composition and Seasonal Variation of Natural Organic Matter in Source Water Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Chinese Journal of Ecology*, 36(4): 1053–1059 (in Chinese with English abstract).
- Zeng, C. P., Wu, F. W., Dong, J., et al., 2017. Molecular Characterization of Dissolved Organic Matter in Underground Water by ESI FT-ICR MS. *Journal of Instrumental Analysis*, 36(5): 679–683 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, E. Y., Wang, Y. Y., Qian, Y., et al., 2013. Iodine in Groundwater of the North China Plain: Spatial Patterns and Hydrogeochemical Processes of Enrichment. *Journal of Geochemical Exploration*, 135: 40–53. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.11.016>
- Zhang, H. F., Zhang, Y. H., Shi, Q., et al., 2012. Characterization of Low Molecular Weight Dissolved Natural Organic Matter along the Treatment Trait of a Waterworks Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Water Research*, 46(16): 5197–5204. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.004>
- Zhang, X. Y., Wu, Y. G., Hu, S. H., et al., 2016. Effects of the Release of Soil Organic Matter on Phenanthrene Sorption by Sediments. *Water Environment Research*, 88(4): 346–354. <https://doi.org/10.2175/106143016X14504669768219>

附中文参考文献

- 邓娅敏, 王焰新, 李慧娟, 等, 2015. 江汉平原砷中毒病区地下水砷形态季节性变化特征. *地球科学*, 40(11): 1876–1886.
- 鲁宗杰, 邓娅敏, 杜尧, 等, 2017. 江汉平原高砷地下水中 DOM 三维荧光特征及其指示意义. *地球科学*, 42(5): 771–782.
- 孙殿军, 高彦辉, 刘辉, 2019. 中国 70 年地方病防治成效及展望. *中国公共卫生*, 35(7): 793–796.
- 王威, 窦文渊, 何晨, 等, 2020. 多步洗脱固相萃取-傅立叶变换离子回旋共振质谱表征地表水可溶有机质. *分析试验室*, 39(5): 521–526.
- 徐磊, 宋凡浩, 秦帅, 等, 2019. 电喷雾离子源傅立叶变换离子回旋共振质谱分析 IHSS Nordic 湖富里酸的分子结构. *分析试验室*, 38(6): 637–642.
- 杨红霞, 陈俊良, 高津旭, 等, 2017. 利用傅立叶变换离子回旋共振质谱测定不同季节水源水中天然有机质分子结构. *生态学杂志*, 36(4): 1053–1059.
- 曾纯品, 武法伟, 董军, 等, 2017. 电喷雾电离源结合傅立叶变换离子回旋共振质谱分析地下水中可溶性有机质分子组成. *分析测试学报*, 36(5): 679–683.