黄 荷,阮 玲, 李 娜,等.基于三维荧光光谱的丰水期高铁锰地下水溶解性有机质组成特征及其指示意义——以洞庭湖区典型垸区为例 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):953-962.

Huang H, Ruan L, Li N, et al. Compositional characteristics and its indicative significance of dissolved organic matter in high iron and manganese groundwater during the wet season based on three-dimensional fluorescence spectroscopy—A case study of typical embankment areas in Dongting Lake Area [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):953-962.

基于三维荧光光谱的丰水期高铁锰地下水溶解性有机质组成特征及其指示意义——以洞庭湖区典型垸区为例

黄 荷[1,2],阮 玲[1,2],李 娜[3*],何诗颖[1,2],谌宏伟[1,2],潘雨齐[3] (1.长沙理工大学水利与海洋工程学院,湖南 长沙 410114；2.洞庭湖水环境治理与生态修复湖南省重点实验室,湖南 长沙 410114；3.湖南省水利水电科学研究院,湖南 长沙 410007)

摘要：于丰水期采集洞庭湖区典型垸区(包括育乐垸、大通湖垸、共双茶垸)高铁锰地下水样品开展三维荧光光谱测试分析,结合荧光区域积分法(FRI)和平行因子分析法(PARAFAC)系统解析溶解性有机质(DOM)组成特征并尝试探索其对铁锰迁移富集的影响.样品分析结果表明,丰水期地下水 DOC, Fe, Mn 浓度范围分别为 8.48~13.47, 1.15~14.85 和 0.07~2.17mg/L,其中仅 DOC, Mn 浓度表现出自西北(远离湖区)往东南(靠近湖区)升高的显著空间分异规律.有机质光谱指数指示研究区丰水期地下水 DOM 组成总体具有较强的腐殖质特征和微生物源特征,但其比例表现为自西北往东南方向逐渐降低,荧光区域积分法及平行因子分析法定量计算得到靠近湖区的东南区域(地下水 C 组样品)荧光区域 III+V 占比可达 42%, 类腐殖质 C1+C3 组分比例则为 62%.相关性分析与主成分分析结果指示,丰水期地下水中 Fe 的迁移富集主要受微生物源的类腐殖质组分影响,而 Mn 或与外源输入的类蛋白质组分更为相关.

关键词：地下水；铁锰；溶解性有机质；三维荧光光谱；洞庭湖区

中图分类号：X523 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)02-0953-10

Compositional characteristics and its indicative significance of dissolved organic matter in high iron and manganese groundwater during the wet season based on three-dimensional fluorescence spectroscopy—A case study of typical embankment areas in Dongting Lake Area.

HUANG He[1,2], RUAN Ling[1,2], LI Na[3*], HE Shi-Ying[1,2], CHEN Hong-Wei[1,2], PAN Yu-Qi[3] (1.School of Hydraulic and Ocean Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China；2.Key Laboratory of Dongting Lake Aquatic Eco-Environmental Control and Restoration of Hunan Province, Changsha 410114, China；3.Hunan Institute of Water Resources and Hydropower Research, Changsha 410007, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：

Abstract：High iron and manganese groundwater samples were collected during the wet season from typical embankment areas (including Yule, Datonghu, and Gongshuangcha) in Dongting Lake Area and then analyzed by three-dimensional fluorescence spectroscopy. The fluorescence regional integration method (FRI) and the parallel factor analysis method (PARAFAC) were combined to systematically analyze the composition characteristics of DOM and its influence on the migration and enrichment of Fe and Mn. The results showed that the concentration ranges of DOC, Fe, and Mn in the groundwater during the wet season were 8.48~13.47, 1.15~14.85, and 0.07~2.17mg/L, respectively. Among them, only DOC and Mn concentrations showed a significant spatial pattern of increasing from the northwest (far away from the lake area) to the southeast (close to the lake area). The spectral index of organic matter indicated that the DOM composition of the groundwater during the wet season in the study area had strong humus characteristics and microbial source characteristics, but its proportion gradually decreased from the northwest to the southeast. The FRI and PARAFAC analysis quantitatively calculated that the proportion of fluorescence region III+V in the southeastern region near the lake area (Group C samples) was 42%, and the proportion of humus-like C1+C3components was 62%. The results of correlation analysis and principal component analysis indicated that the migration and enrichment of Fe in groundwater during the wet season was mainly influenced by humic-like components of exogenous input.

Key words：groundwater；Fe-Mn；dissolved organic matter；three-dimensional fluorescence spectroscopy；Dongting Lake Area

收稿日期：2025-06-11

基金项目：国家自然科学基金项目(42302302);湖南省水利科技项目一般项目(XSKJ2022068-14,XSKJ2024064-26)

* 责任作者, 工程师, 1531898115@qq.com

高铁锰地下水在我国三江平原、华北平原、河套平原、江汉-洞庭平原等冲洪积平原广泛分布[1].通过饮用水等途径长期摄入铁锰会引起胰腺、肝脏、皮肤等发生病变,甚至会导致中枢神经系统与呼吸系统疾病[2].洞庭湖区地下水资源十分丰富,以第四系浅层孔隙承压水地下水开发利用为主,但其铁(Fe)、锰(Mn)组分超标较为普遍,水质型缺水问题日益凸显.皮建高等[3]发现洞庭湖区浅层地下水中43%以上样品 Fe、Mn 浓度远超《地下水质量标准》Ⅲ类标准限值(0.3,0.10mg/L),最大浓度分别可达46.5, 17.75mg/L,即最大超标倍数分别为 155, 177 倍.危润初等[4-5]则发现洞庭湖区浅层地下水 Fe、Mn 浓度主要表现出自湖区外侧至腹地增加的空间变化趋势.

高铁锰地下水通常被认为是径流滞缓、较强还原性环境或是偏低 pH 值等因素作用的结果[6],但实际上还与其中丰富的溶解性有机质(DOM)密切相关[7-9].DOM 是包括腐殖质、蛋白质和其它芳族或脂族有机化合物的复杂混合体[10],普遍存在于地下水环境中的 DOM 是微生物代谢的重要碳源,不仅可作为重要电子供体或穿梭体直接促进铁锰氧化物矿物的还原性溶解过程[11-14],还可以通过与铁锰形成可溶性络合物间接促进铁锰的溶解吸附[15-17],从而提高地下水中铁锰含量及其迁移能力.因此,DOM 是研究地下水铁锰迁移富集机制过程中不可忽视的关键因素,而洞庭湖区高铁锰地下水成因机制尚缺乏从 DOM 组成对铁锰迁移富集影响的讨论与研究.

DOM 具有来源多样、成分复杂等特点,对其组成的表征分析是研究其环境效应的基础和关键所在.目前,对于 DOM 的组成和结构特征的研究方法包括有光谱、电镜、磁谱等,其中三维荧光光谱分析由于具有方便快捷、灵敏度好、检测限低、不破坏样品结构等优点,且能有效区分有机质类型,从而受到广泛欢迎[18].基于三维荧光光谱数据直接提取计算的腐殖化指数(HIX)、自生源指数(BIX)等指标可以有效表征地下水中 DOM 的主要来源与性质[10].此外,利用荧光区域积分法(FRI)和平行因子分析法(PARAFAC)方法还可更具体地表征 DOM 中类腐殖质、类色氨酸和类酪氨酸等不同荧光组分的特征及比例,并追踪其在数量以及质量上的动态变化[19].

冲洪积平原第四系沉积物有机质埋藏历史较长,致使孔隙地下水中 DOM 通常表现为以较难降解的类腐殖质有机物为主,而在人类活动输入或地表水-地下水交互作用等影响下,地下水系统中较易降解的类蛋白质有机物比例或有所增加[20-21].地下水环境中 Fe、Mn 浓度因具有相似化学性质通常被认为具有同步变化关系,但这一规律在实际含水层地球化学调查中并不总是成立[22-23].这或许与不同类型有机物影响铁锰迁移富集的能力与过程不同有关,相关研究指出生物可利用性更高的类蛋白质有机物相较 Fe 更能促进 Mn 的迁移富集[7].因此,有必要深入研究并对比 DOM 中不同类型有机质组分对铁锰迁移富集的影响,以进一步丰富对高铁锰地下水成因机制的认识.

因此,本研究拟选取洞庭湖区地下水铁锰超标问题突出的典型垸区作为研究范围,采集代表性的浅层地下水样品为研究对象,开展三维荧光光谱测试分析,结合荧光区域积分法(FRI)及平行因子法(PARAFAC)对 DOM 组分特征进行深入研究,初步探讨 DOM 组成对地下水铁锰迁移富集的影响,以期为洞庭湖区地下水资源开发利用与生态环境保护提供参考依据.

1 研究区概况

洞庭湖区泛指湘资沅澧四水尾闾、长江入湖口洪道以及受堤垸保护的区域,地跨湘、鄂两省.洞庭湖区位于亚热带湿润气候区,年平均气温约 17℃,年平均降水量为 1100~1400mm,多集中分布在 4~6 月.洞庭湖区属冲积平原,第四系发育齐全,湖区中心沉积厚度可达 200~300m,主要由河流及湖泊沼泽相的黏土、砂质黏土、砂和砂砾石层组成[24].根据含水层介质组成、富水性特征等,洞庭湖区可划分为浅层孔隙潜水、浅层孔隙承压水、深层孔隙-裂隙承压水等含水岩组,其中由第四系上、中更新统组成的浅层孔隙承压含水层厚度约 40~80m,水量最为丰富,最具供水意义[25].复杂的基底构造控制了洞庭湖区浅层地下水系统的分布格局,地下水总体从补给区向当地排泄基准面方向径流,即洞庭平原西部地区地下水沿着松滋河、虎渡河、藕池河等水系向洞庭平原中心运动,形成自北向南的径流系统[4].洞庭湖区大部分地区以地表水作为主要供水水源,但荆南四河流域以及南县、

沅江市、大通湖区等地区仍以浅层地下水为主要饮用水源.根据《2020 年益阳市水资源公报》,南县、沅江市以及大通湖区地下水供水量分别为 1063, 733, 455 万 m^3,总计占益阳市地下水供水总量的 61.8%.然而,该区域地下水铁锰含量偏高,以地下水为供水水源的自来水厂原水需经多级曝气、锰砂过滤等工艺处理后,方可进入配水管网输送至用水户.因此,本研究选择高铁锰地下水问题较为突出的育乐垸、大通湖垸、共双茶垸等典型垸区作为研究区,其行政区划属益阳市南县、沅江市、大通湖区(图 1).

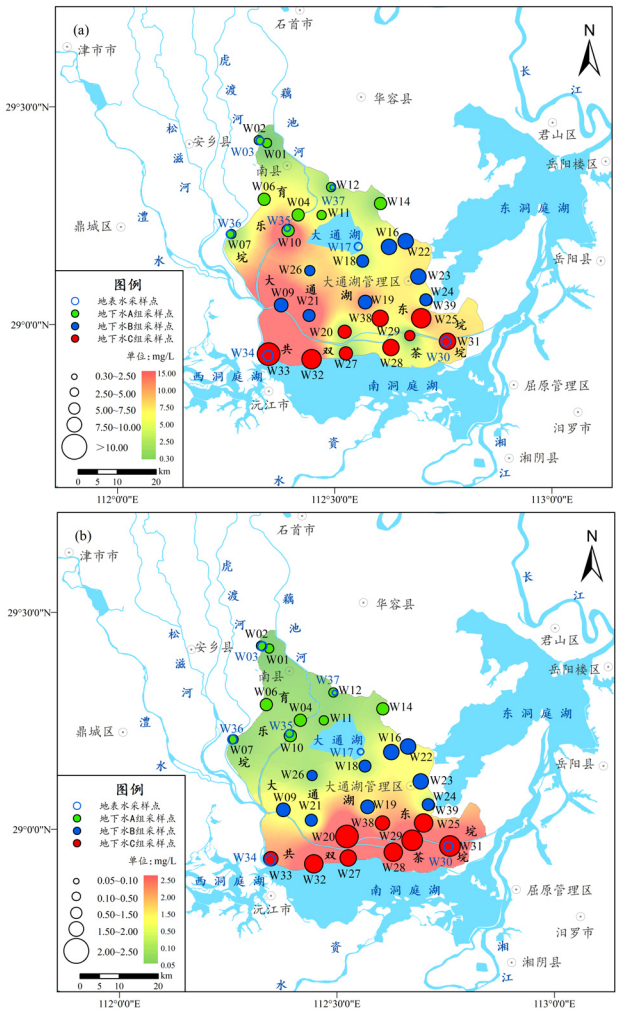


图 1　研究区水样采样点位置及其 Fe(a)、Mn(b)浓度分布

Fig.1　Distribution of water sampling points and its Fe (a) and Mn (b) concentration in the study area

2　研究方法

2.1　样品采集

考虑到丰水期 DOM 含量通常较为丰富,本研究于 2023 年 8 月共采集 28 个地下水样品、7 个地表水样品,采样点空间分布如图 1 所示,其中地下水样品均采集于以地下水作为供水水源的自来水厂水源井,井深范围为 70~120m,地表水样品则分布于主干河道上下游与周围湖泊,具有较好的代表性.地下水样品采样前先将井中的水放出约 5~10min,保证老水全部被新鲜地下水替代后再采集水样.地表水样品在水下 20~50cm 处采集,采样前充分利用目标水样冲洗采样瓶.样品采集现场利用便携式水质监测仪测定水温、pH 值、DO、ORP 等指标,现场样品均经一次性水系过滤器(d=13mm、Φ=0.45μm)过滤后密封低温保存并送实验室分析.其中,用于 Fe、Mn 浓度分析的样品利用 PET 瓶采集 50mL,并使用优级纯硝酸酸化至 pH<2.用于溶解性有机质分析的样品均采用 120mL 棕色玻璃瓶采集保存.

2.2　样品测试

Fe、Mn 浓度于中国地质大学(武汉)利用电感耦合等离子体发射光谱仪(赛默飞,iCAP 6300)完成测定,最低检出浓度为 0.001mg/L.DOC 浓度于自然资源部第三海洋研究所采用总有机碳分析仪(iso TOC CUBE)完成测试,校准曲线相关系数大于 0.995.另外,三维荧光光谱在长沙理工大学分析测试中心采用荧光光谱仪(日立,F−7000)完成测试,测试前水样避光保存,取出适量样品载入 1cm 比色皿,以超纯水作为空白,在室温下进行荧光扫描,其激发波长(E_x)扫描范围为 200~500nm,发射波长(E_m)扫描范围为 250~550nm,激发和发射狭缝宽度均为 5nm,波长扫描间隔为 5nm,设定扫描速度为 1200nm/min,以获得光谱数据.

2.3　数据处理

利用三维荧光光谱数据计算 Fn280、Fn355、荧光指数(FI)、腐殖化指数(HIX)、自生源指数(BIX)及新鲜度指数(β:α)等荧光光谱参数[10].利用 drEEM 工具箱开展荧光区域积分(FRI)计算,对三维荧光光谱数据进行扣减空白、散射峰校正、拉曼归一、数据区域裁剪等步骤后分别对不同荧光区域进行体积积分,并计算不同荧光区域的积分标准体积及其占总积分标准体积的比例[26].利用 DOMFluor 工具箱对三维荧光光谱数据进行平行因子分析,通过扣减空白、散射峰校正、拉曼归一等步骤后去除异常值,通过拆半检验分析后确定组分数,再将数据导出,

获得 DOM 不同荧光组分含量[19].

3 结果与讨论

3.1 地下水铁锰浓度空间分布特征

研究区地表水及地下水的 Fe、Mn 浓度差异较为显著(图 1、图 2).地表水 Fe、Mn 浓度范围分别为 0.21~0.98, 0.03~0.08mg/L, 平均值分别为 0.56, 0.05mg/L,变异系数分别为 45.5%、30.8%.地下水 Fe、Mn 浓度范围分别为 1.15~14.85, 0.07~2.17mg/L,平均值分别为 6.97, 0.59mg/L,变异系数分别为 59.1%、54.6%.受样品点密度影响,Fe、Mn 浓度分布表现为较弱的空间自相关性,故本文采用反距离权重法在典型垸区范围内进行空间插值以进一步研究其空间变化趋势.空间插值计算在 ArcGIS 软件地统计分析工具中完成,其中幂参数设置为 2、搜索邻域类型设置为标准圆形、最大/最小邻点数设置为 15/10.空间插值结果如图 1 所示,可见地下水 Fe 浓度空间趋势变化不明显,而地下水 Mn 浓度则呈现自西北往东南逐渐增大的趋势,即 Fe、Mn 浓度在空间上未表现出显著的同步富集特征.为进一步探讨研究区地下水铁锰迁移富集规律,本文主要根据 Mn 浓度的空间分布趋势将地下水样品自西北(远离湖区)往东南(靠近湖区)的方向划分为 A、B、C 3 组,各组水样 Fe、Mn 浓度特征如表 1 所示.

表 1 研究区水样铁锰浓度及光谱指数统计

Table 1 Statistical table of Fe−Mn concentration and spectral indicies of water samples in the study area

指标	地表水		地下水 A 组		地下水 B 组		地下水 C 组	
	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差
Fe(mg/L)	0.56	0.24	5.00	3.94	8.27	3.05	8.25	4.04
Mn(mg/L)	0.05	0.01	0.17	0.07	0.44	0.12	1.15	0.42
DOC(mg/L)	10.67	1.75	6.92	1.50	6.28	1.33	5.18	0.42
Fn280	214.15	83.90	626.35	209.03	266.47	138.19	101.82	48.32
Fn355	275.08	72.31	694.42	276.36	294.75	128.82	136.33	67.88
FI	2.27	0.06	2.54	0.10	2.43	0.17	2.38	0.30
HIX	4.07	1.18	4.39	0.88	4.07	1.20	3.41	1.96
BIX	0.88	0.07	0.93	0.04	0.86	0.10	0.90	0.10
β:α	0.82	0.07	0.87	0.04	0.81	0.09	0.77	0.15

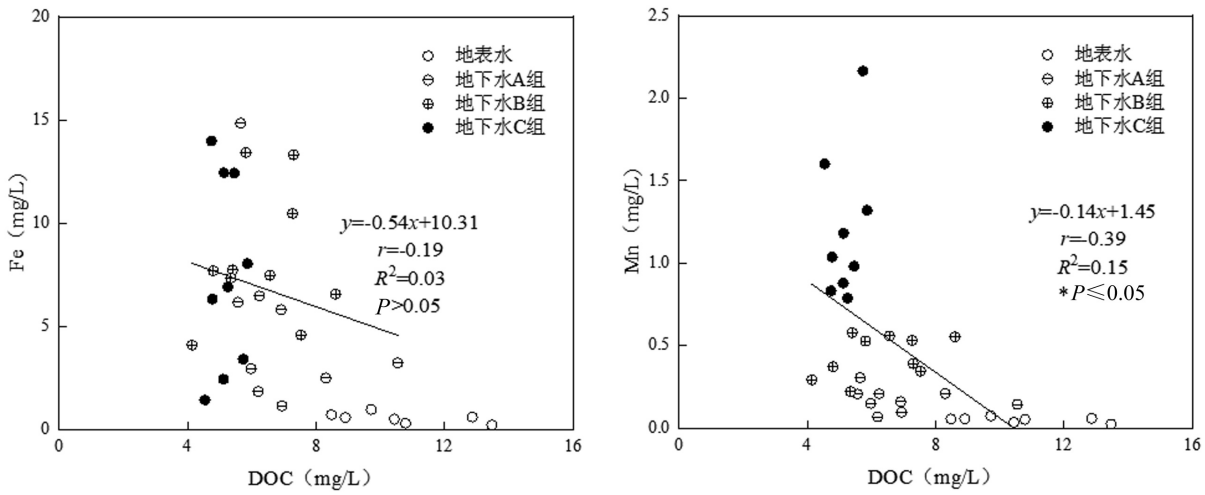


图 2 研究区水样 Fe、Mn 浓度与 DOC 浓度关系

Fig.2 Plot between Fe, Mn and DOC concentration of water samples in the study area

DOC 质量浓度大小可以表征 DOM 的含量水平.研究区地表水、地下水中 DOC 浓度范围 4.14~10.54, 8.48~13.47mg/L,其平均值分别为 10.67, 6.13mg/L (表 1),即地表水 DOC 浓度显著高于地下水.地下水 DOC 浓度呈现自西北往东南逐渐增大的趋势,与 Mn 浓度空间分布特征类似.将地下水 Fe、Mn 浓度

与 DOC 浓度进行线性相关性分析,可得其相关系数分别为−0.19 和−0.39,但前者未通过显著性水平 0.05 的检验(图 2),即地下水 Mn 浓度与 DOC 浓度存在较为显著的负相关关系,而地下水 Fe 浓度则与 DOC 浓度基本不相关,进一步指示了研究区地下水 Fe、Mn 浓度的非协同变化规律,以及地下水 DOM 对 Fe、Mn 的迁移富集可能存在不同影响.

3.2　地下水 DOM 光谱指数特征

研究区水样三维荧光光谱指数特征如表 1、图 3 所示,Fn280、Fn355 分别表征类蛋白质、类腐殖质的相对浓度水平,而各组水样 Fn355 值均高于 Fn280 值(表 1),表明研究区不同水体 DOM 均以类腐殖物质为主.通过对比发现,地下水 A 组水样 DOM 的 Fn355 均值为 694.42,高于地下水 B、C 组(294.75、136.33),由此推断地下水 A 组 DOM 腐殖化程度相对更强.腐殖化指数 HIX 可用于表征 DOM 的腐殖化程度,其值越大则表明腐殖化程度越强[27].研究区各组水样 DOM 的 HIX 值均大于 0.85(图 3),即呈强腐殖化特征,但地下水 C 组水样 DOM 的 HIX 平均值为 3.41,显著低于地下水 A、B 组(4.39、4.28).综合 Fn280、Fn355、HIX 等指标分析,研究区地下水 DOM 具有较强腐殖化特征,且表现出由西北往东南逐渐减弱的趋势.

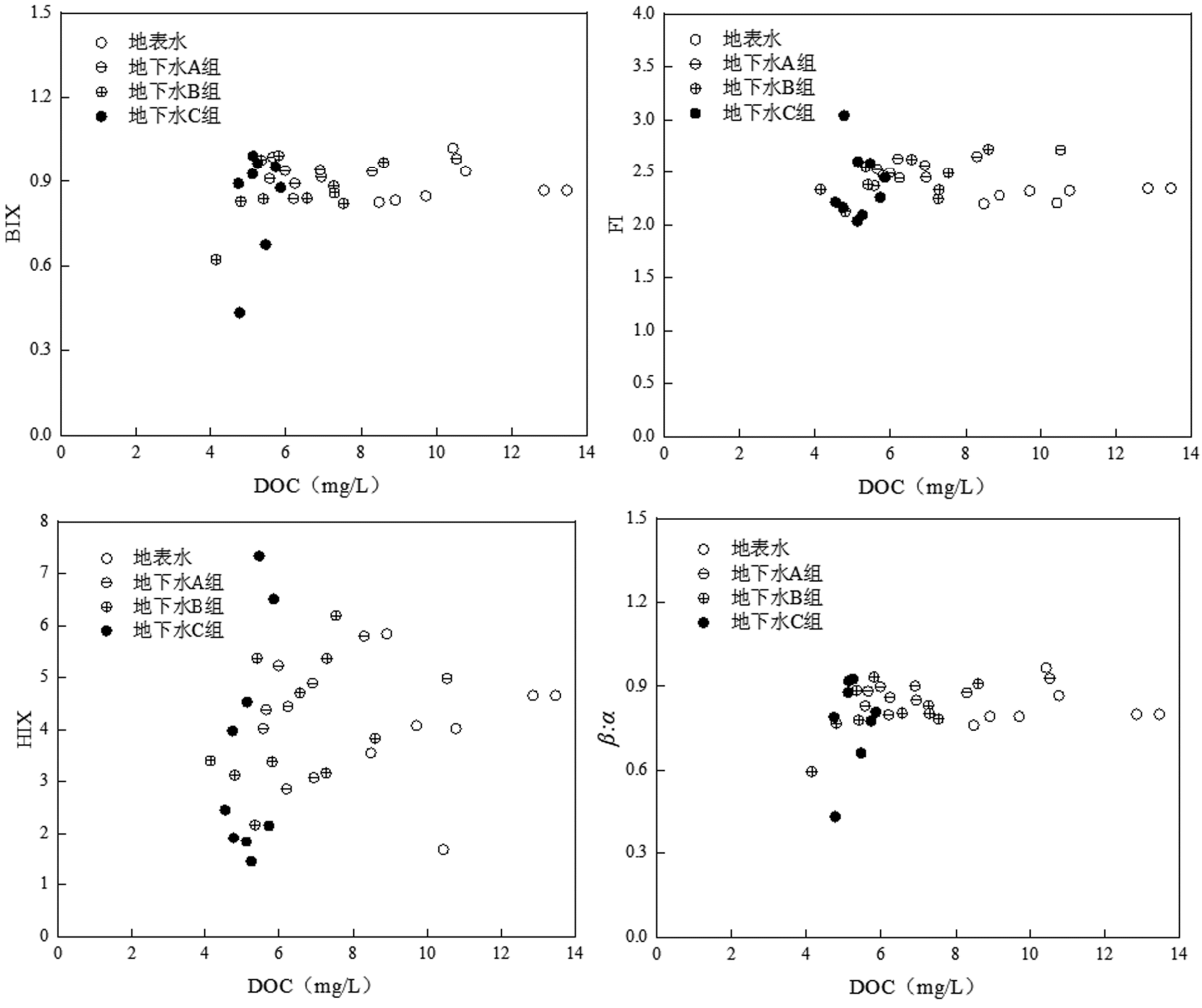


图 3　研究区水样光谱指数特征

Fig.3　Composition of spectral indices of water samples in the study area

荧光指数 FI 是判断 DOM 来源的重要指标,当 FI>1.90 时,DOM 以微生物来源为主[7].各组地下水水样 DOM 的 FI 平均值变化范围为 2.40~2.54(表 1),表明研究区地下水 DOM 主要为微生物源.自生源指数 BIX 也可反映内源物质对 DOM 的相对贡献[7],地下水 A、B、C 组水样 DOM 的 BIX 平均值分别为 0.93, 0.85, 0.91,均大于 0.8(表 1),表明研究区地下水 DOM 具有较强的自生源特征.以上 FI、BIX 指数

特征均指示了显著的微生物源特征,表明研究区地下水 DOM 主要来源于微生物或细菌活动.同时,地下水 A 组表现出相对偏高的 FI 指数和 BIX 指数特征,表明该区域地下水 DOM 具有更大比例的微生物源.新鲜度指数$\beta:\alpha$用以反映新生DOM在整体DOM中所占比例[10],地下水 A 组、B 组和 C 组水样 $\beta:\alpha$ 平均值分别为 0.87, 0.81 和 0.69(表 1),呈明显递减趋势,表明地下水 A 组 DOM 中具有更高比例的新生 DOM.综合 FI、BIX 和新鲜度指数等指标分析,表明研究区地下水 DOM 具有较强的自生源特征,且表现出由西北往东南逐渐减弱的趋势.

3.3 地下水 DOM 组成定量表征

利用三维荧光光谱数据可快速有效地定量多个荧光峰和荧光区域的化合物,通常可定义酪氨酸类蛋白、色氨酸类蛋白、类富里酸、微生物代谢副产物和类腐殖酸等 5 个荧光区域,其对应的波长范围为:区域 I(E_x:220~250nm; E_m:280~330nm)、区域 II(E_x:220~250nm; E_m:330~380nm)、区域 III(E_x:220~250nm; E_m:380~550nm)、区域 IV(E_x:250~450nm; E_m:280~380nm) 、 区 域 V(E_x:250~450nm; E_m:380~550nm),对各样品的不同荧光区域进行体积积分,可表征其 DOM 组成及其相对含量[28-29].由三维荧光光谱标准体积百分比分布(图 4)可知,区域 II、区域III所占百分比最高,其比例变化范围分别为 23%~42%、20%~40%,表明研究区不同水样 DOM 存在含量丰富且比例相当的色氨酸类蛋白、类富里酸组分.地下水 C 组荧光区域 I+II 占比(34%~59%,平均值为 48%)比 A 组(32%~48%,平均值为 39%)、B 组(34%~50%,平均值为 42%)更高,说明地下水 C 组 DOM 中类蛋白质含量相对较高.地下水 A 组、B 组和 C 组对应微生物代谢副产物的区域 IV 平均百分比分别为 16%、12%和 10%,表明地下水 A 组 DOM 中具有更高比例的微生物代谢产物,与上述 BIX 指数等指标指示一致.地下水 A 组荧光区域 III+V 占比(37%~52%,平均值为 48%)比 B 组(35%~52%,平均值为 44%)、C 组(34%~55%,平均值为 42%)更高,说明地下水 A 组 DOM 腐殖化程度更强,与上述 HIX 指数等指标指示一致.

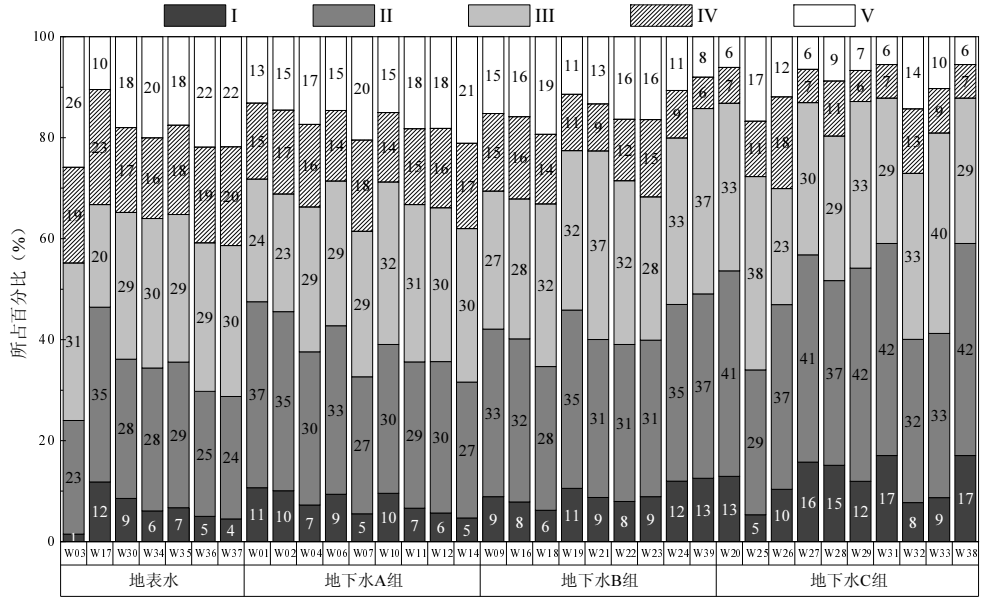


图 4 研究区水样光谱积分标准体积百分比分布

Fig.4 Distribution of spectral integral standard volume percentage of water samples in the study area

利用三维荧光光谱数据结合平行因子分析(PARAFAC)对研究区水样 DOM 进行分析获得了 3 个荧光组分(C1、C2、C3),如图 5 所示.C1 组分特征峰位于 E_x/E_m=250/425nm,对应传统的 A 峰,为紫外区类富里酸,主要由低分子量、高荧光效率的有机物质构成[18].C2 组分特征峰位于 E_x/E_m=225(270)/350nm,对应特征峰 T1 和 T2,属于可见区类色氨酸和 T2 紫外区类色氨酸[18].C3 组分特征峰位于 E_x/E_m=205/390nm,对应传统的 C 峰,主要体现的是可见区类富里酸,属典型陆源类腐殖质,由高分子量且相对

稳定的芳香性富里酸构成[18].综上,C1、C3 组分均属于类腐殖质,主要来源于陆源或微生物作用,该组分易与金属离子反应形成络合物,而 C2 组分属于类蛋白质,能够指示人类活动所产生的有机物[30].

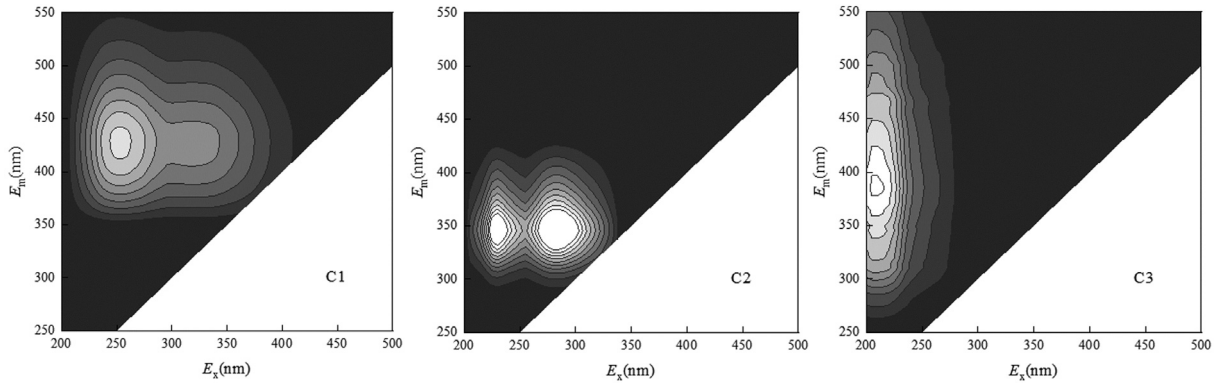


图 5　经 PARAFAC 分析提取的研究区水样 DOM 荧光组分

Fig.5　DOM fluorescence fractions of water samples in the study area extracted by PARAFAC analysis

整体来看,地下水 DOM 的 C1、C2、C3 荧光组分的平均值分别为 520.97, 441.81, 397.57,主要以 C1 组分(类富里酸)为主.根据 C1、C2、C3 组分含量在不同水样 DOM 中的贡献比例(图 6),计算可得地下水 A 组、B 组和 C 组类腐殖质(C1+C3 组分)贡献比例分别为 69%、66%和 62%,类蛋白质(C2 组分)所占比例则为 31%~38%,表明研究区地下水 DOM 以类腐殖质(C1+C3 组分)为主,且地下水 A 组类腐殖质(C1+C3 组分)贡献比例高于地下水 B 组、C 组,表明地下水 DOM 中类腐殖质含量呈现出由西北往东南逐渐降低的空间分布特征,与前文光谱指数特征指示一致.

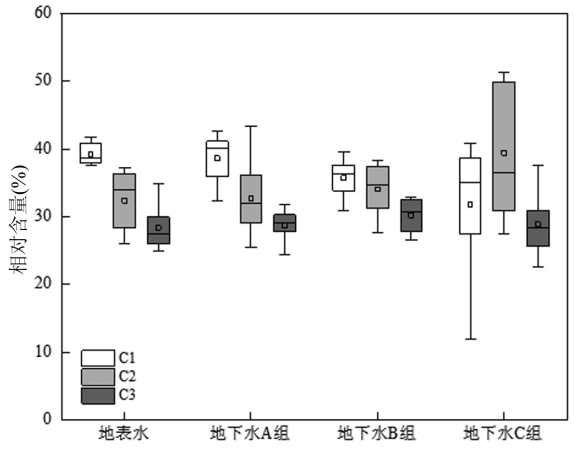


图 6　研究区水样 DOM 荧光组分相对含量

Fig.6　Relative content of DOM fluorescence fractions of water samples in the study area

3.4　地下水铁锰富集影响因素探讨

为进一步讨论研究区地下水 DOM 对铁锰迁移富集的影响作用,本文对以上分析所获得的地下水 Fe、Mn 浓度以及 DOM 光谱指数、组分含量进行相关性分析,其结果如图 7 所示.首先,仅有指示类腐殖质组分的荧光区域 III+V 占比与 Fe 浓度呈正相关关系(r=0.46,*P≤0.05,图 7),表明类腐殖质组分或更有助于地下水中 Fe 的迁移富集.相关研究表明,地下水 DOM 中类腐殖质组分可充当微生物群落的电子运输工具促进铁氧化物的还原溶解[31-32],或者与 Fe 等金属阳离子结合形成稳定的络合物,以提高地下水中 Fe 的迁移性[33-35].此外,相关性热图(图 7)中指示微生物代谢副产物的荧光区域 IV 占比、指示类腐殖质组分的 C1+C3 组分与 Mn 浓度均呈负相关关系(r=−0.62, *P≤0.05; r=−0.48, *P≤0.05),但指示类蛋白质组分的荧光积分区域 I+II 占比、C2 荧光组分与 Mn 浓度均呈正相关关系(r=0.42, *P≤0.05; r=0.36, P>0.05).以上结果映证了前文地下水类蛋白质组分含量与 Mn 浓度的空间同步变化趋势,并表明对地下水 Mn 的迁移富集起到重要作用的更有可能是外源 DOM.

本文利用主成分分析方法进一步研究了地下水 DOM 组成对 Fe、Mn 迁移富集的影响规律,结果如图 8 所示.首先,第一主成分(F1)方差贡献率为 44.85%,与 BIX 指数、Fn355、荧光区域 IV 占比、荧光组分 C1+C3 比例等变量正相关,而与 Mn 浓度、荧光积分区域 I+II 占比、荧光组分 C2 比例等变量负相关(图 8),表明沿第一主成分 F1 正方向指示地下

水 DOM 以类腐殖质为主要组分,反之则指示以类蛋白质为主要组分.第二主成分(F2)方差贡献率为21.37%,与 Fe 浓度、HIX 指数、荧光区域 III+V 占比等变量正相关(图 8),指示地下水 DOM 腐殖化程度与 Fe 浓度密切关联.值得注意的是,地下水 Fe、Mn 浓度由不同主成分表达,由此指示研究区地下水 Fe、Mn 组分迁移富集机制存在明显区别.此外,从主成分得分来看,地下水 A、B、C 组 F1 得分逐渐降低,其中 A 组均大于 0,而 C 组 F1 得分多小于 0(图 8),表明地下水 A 组 DOM 主要为微生物源,而地下水 C 组 DOM 组成受外源影响更大,根据 Fe、Mn 浓度空间变化特征可进一步推断影响地下水铁锰组分迁移富集的 DOM 主要组分存在区别.

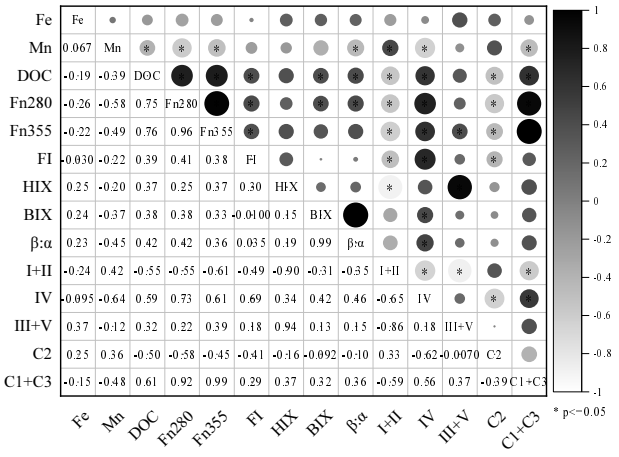
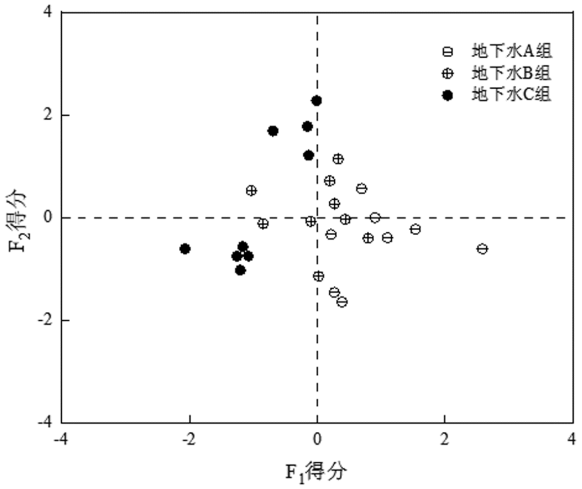


图 7 研究区地下水铁锰浓度与溶解性有机质组成特征相关性热图

Fig.7 Correlation heatmap between Fe–Mn concentration and DOM composition characteristics of groundwater in the study area



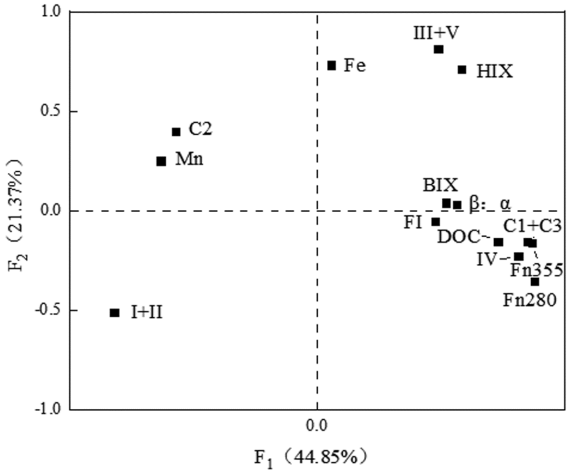


图 8 研究区地下水铁锰迁移富集影响因素分析

Fig.8 Analysis of influencing factors affecting Fe–Mn migration and enrichment of groundwater in the study area

4 结论

4.1 洞庭湖区典型垸区存在较为普遍的高铁锰地下水问题,于丰水期采集的典型地下水样品结果显示,DOC、Fe、Mn 浓度变化范围分别为 8.48~13.47, 1.15~14.85, 0.07~2.17mg/L, Fe 浓度空间变化特征不明显,而 DOC、Mn 浓度均呈现自西北往东南逐渐升高的趋势,即地下水铁锰组分表现为非同步变化的空间分异特征.

4.2 光谱指数分析结果显示 HIX 值均大于 0.85、FI 值均大于 1.9、BIX 值均大于 0.8,表明研究区丰水期地下水 DOM 总体具有较强的类腐殖质特征和微生物源特征,但以上各类指数表现出地下水 A、B、C 组水样逐渐减小的趋势,推测研究区地下水 DOM 组成中腐殖化程度与自生源比例由西北往东南逐渐降低.

4.3 荧光区域积分和平行因子分析结果显示荧光区域 III+V 占比、C1+C3 组分贡献比例均表现为 C 组水样最低,其平均值分别为 42%、62%,指示研究区丰水期地下水 DOM 总体以类腐殖质组分为主,并表现为自西北往东南呈现出类腐殖质组分与微生物源输入比例逐渐降低.

4.4 相关性分析与主成分分析结果显示研究区丰水期地下水 Fe 浓度与指示 DOM 中类腐殖质组分的 HIX 指数、荧光区域 III+V 占比等指标呈正相关关系,而 Mn 浓度则与指示 DOM 中外源输入的荧光区域 I+II 占比、C2 荧光组分等表现出同步变化趋势,

表明不同类型 DOM 组分可能是铁锰迁移富集分异的重要原因.

参考文献：

[1] Jia Y F, Xi B D, Guo H M, et al. Formation and human-induced evolution of geogenic contaminated groundwater in China [J]. Science of the Total Environment, 2018,643:967-993.

[2] Singh A, Sharma K R, Agrawal M, et al. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India [J]. Food and Chemical Toxicology, 2009,48(2):611-619.

[3] 皮建高,陈新国,刘长明,等.洞庭湖区浅层地下水质量现状与安全供水研究 [J]. 中国地质, 2010,37(2):536-541.
Pi J G, Chen X G, Liu C M, et al. A study of the secure water supply and shallow groundwater quality in Dongting Lake area [J]. Geology in China, 2010,37(2):536-541.

[4] 危润初,曹　阳,唐仕明,等.洞庭湖区浅层地下水水质指标空间分异及其控制因素研究 [J]. 湿地科学, 2022,20(1):1-14.
Wei R C, Cao Y, Tang S M, et al. Spatial variation of quality indices of shallow groundwater in the Dongting Lake area and their control factors [J]. Wetland Science, 2022,20(1):1-14.

[5] 危润初,唐仕明,吴长山,等.洞庭湖区浅层地下水氧化还原分带规律 [J]. 中国环境科学, 2020,40(4):1715-1722.
Wei R C, Tang S M, Wu C S, et al. Redox zoning of shallow groundwater in Dongting Lake region [J]. China Environmental Science, 2022,20(1):1-14.

[6] 袁瑞强,钟钰翔,龙西亭.洞庭湖上游平原浅层地下水水质综合评价 [J]. 水资源保护, 2021,37(6):121-127.
Yuan R Q, Zhong Y X, Long X T. Comprehensive evaluation of shallow groundwater quality in upper plain of Dongting Lake [J]. Water Resources Protection, 2021,37(6):121-127.

[7] Abdelrady A, Sharma S, Sefelnasr A, et al. Characterisation of the impact of dissolved organic matter on iron, manganese, and arsenic mobilisation during bank filtration [J]. Journal of Environmental Management, 2020,258:110003.

[8] Rivett M O, Buss S R, Morgan P, et al. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes [J]. Water Research, 2008,42:4215-4232.

[9] Neidhardt H, Berner Z A, Freikowski D, et al. Organic carbon induced mobilization of iron and manganese in a West Bengal aquifer and the muted response of groundwater arsenic concentrations [J]. Chemical Geology, 2014,367:51-62.

[10] 杨　毅,董承璇,王萍萍,等.枯水期灞河城市段底质 DOM 的空间分布、光谱特征及来源解析 [J]. 中国环境科学, 2023,43(5):2347-2353.
Yang Y, Dong C X, Wang P P, et al. Spatial distribution,spectral characteristics and sources of sedimentary dissolved organic matter in the urban section of the Bahe River in dry season [J]. China Environmental Science, 2023,43(5):2347-2353.

[11] 王　翔,罗艳丽,邓雯文,等.新疆奎屯地区高砷地下水 DOM 三维荧光特征 [J]. 中国环境科学, 2020,409(11):4974-4981.
Wang X, Luo Y L, Deng W W, et al. The 3D-EEM characteristics of DOM in high arsenic groundwater of Kuitun, Xinjiang [J]. China Environmental Science, 2020,409(11):4974-4981.

[12] 鲁宗杰,邓娅敏,杜　尧,等.江汉平原高砷地下水中 DOM 三维荧光特征及其指示意义 [J]. 地球科学, 2017,42(5):771-782.
Lu Z J, Deng Y M, Du Y, et al. EEMs characteristics of dissolved organic matter and their implication in high arsenic groundwater of Jianghan Plain [J]. Earth Science 2017,42(5):771-782.

[13] 郭华明,高志鹏,修　伟.地下水典型氧化还原敏感组分迁移转化的研究热点和趋势 [J]. 地学前缘, 2022,29(3):64-75.
Guo H M, Gao Z P, Xiu W. Typical redox-sensitive components in groundwater systems: Research highlights and trends [J]. Earth Science Frontiers, 2022,29(3):64-75.

[14] 祝　鹏,华祖林,李惠民.湖泊水体三维荧光光谱的PARAFAC法在污染源解析中的应用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2012,32(12):3290-3294.
Zhu P, Hua Z L, Li H M. Application of parallel factor analysis method of the three-dimensional fluorescence spectra in source apportionment of pollutions in water environment [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis 2012,32(12):3290-3294.

[15] Dong L, Zhang J, Guo Z, et al. Distributions and interactions of dissolved organic matter and heavy metals in shallow groundwater in Guanzhong basin of China [J]. Environmental Research, 2022,207: 112099.

[16] Jaouadi M, Jebri S, M'nif A. Dissolved organic matter extracted from groundwater and heavy metals behavior in Ain Senan-Kef, Tunisia [J]. Groundwater for Sustainable Development, 2019,9:100254.

[17] Wang Y, Liu J, Liem-Nguyen V, et al. Binding strength of mercury (II) to different dissolved organic matter: The roles of DOM properties and sources [J]. Science of the Total Environment, 2022,807:150979.

[18] Fellman J B, Hood E, Spencer R G. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review [J]. Limnology and Oceanography, 2010,55(6): 2452-2462.

[19] Zhao Y, Song K S, Shang Y X, et al. Characterization of CDOM of river waters in China using fluorescence excitation-emission matrix and regional integration techniques [J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2017,122:1940-1953.

[20] Williams C J, Frost P C, Morales-Williams A M, et al. Human activities cause distinct dissolved organic matter composition across freshwater ecosystems [J]. Global Change Biology, 2016,22:613-626.

[21] Yi H L, Cui J L, Sun J T, et al. Key drivers regulating arsenic enrichment in shallow groundwater of the Pearl River Delta: Comprehensive analyses of iron, competitive anoins, and dissolved organic matter [J]. Applied Geochemistry, 2023,151:105602.

[22] Dong L, Zhang J, Guo Z Z, et al. Distribution and interactions of dissolved organic matter and heavy metals in shallow groundwater in Guanzhong basin of China [J]. Environmental Research, 2022,207: 112099.

[23] Podgorski J, Araya D, Berg M. Geogenic manganese and iron in groundwater of Southeast Asia and Bangladesh – Machine learning spatial prediction modeling and comparison with arsenic [J]. Science of the Total Environment, 2022,833:155131.

[24] 连生土.洞庭湖区浅层地下水环境质量评价研究 [D]. 湘潭:湖南科

技大学, 2011.
Lian S T. Enviroment quality assessment of shallowgroundwater in the area of Dongting Lake [D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2011.

[25] 危润初,王吾乡,彭向训,等.洞庭湖盆地地下水系统与环境研究综述 [J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2023,20(4):76−88.
Wei R C, Wang W X, Peng X X, et al. A review of groundwater system and environment research in Dongting Lake Basin [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2023,20(4):76−88.

[26] 李小倩,刘 鋆,何宁洁,等.炼油污染场地地下水 DOM 三维荧光指纹特征及指示意义 [J]. 地球科学, 2024,49(6):2199−2212.
Li X Q, Liu J, He N J, et al. Fluorescence excitation−emission matrix characteristics and implication of dissolved organic matter in groundwater at a typical refinery−polluted site [J]. Earth Science, 2024,49(6):2199−2212.

[27] Ohno T. Fluorescence inner−filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2002,36(4):742−746.

[28] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J, et al. Fluorescence excitation−emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003,37(24): 5701−5710.

[29] He X, Fan Q. Investigating the effect of landfill leachates on the characteristics of dissolved organic matter in groundwater using excitation−emission matrix fluorescence spectra coupled with fluorescence regional integration and self−organizing map [J]. Environment Science and Pollution Research, 2016,23(21):21229−21237.

[30] Lambert T, Bouillon S, Darchambeau F, et al. Effects of human land use on the terrestrial and aquatic sources of fluvial organic matter in a temperate river basin (The Meuse River, Belgium) [J]. Biogeochemistry, 2017,136(2):191−211.

[31] Postma D, Larsen F, Hue M T N, et al. Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007,71(21):5054−5071.

[32] Dowling B C, Poreda J R, Basu R A, et al. Geochemical study of arsenic release mechanisms in the Bengal Basin groundwater [J]. Water Resources Research, 2002,38(9):12−1−12−18.

[33] Kim H B, Kim J G, Kim S H, et al. Consecutive Reduction of Cr (VI) by Fe (II) formed through photo−reaction of iron−dissolved organic matter originated from biochar [J]. Environmental Pollution, 2019,253: 231−238.

[34] Saada A, Breeze D, Crouzet C, et al. Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite−humic acid complexes. Role of humic acid nitrogen groups [J]. Chemosphere, 2003,51(8):757−763.

[35] Redman A D, Macalady D L, Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite [J]. Environmental Science & Technology, 2002,36(13):2889−2896.

致谢：本研究的现场采样工作由苏海波、朱立云、胡文杰等协助完成,在此表示感谢.

作者简介：黄 荷(1992−),女,江西萍乡人,讲师,博士,主要从事地下水资源与生态环境研究.发表论文 10 余篇.hhuang608@csust.edu.cn.