

资江流域江水DOM三维荧光特征及其对锑迁移的指示意义

樊佩宽, 周建伟, 贾晓岑, 李琬钰, 郑永康

Characteristics, distribution and source of dissolved organic matter and its implications for antimony contamination in Zijiang River basin

FAN Peikuan, ZHOU Jianwei, JIA Xiaocen, LI Wanyu, and ZHENG Yongkang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311021>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有机质含量及组分对泥炭土物理力学性质影响

Influence of organic matter content and ingredient on the physical and mechanical properties of peat soils

裴利华, 杨醒宇, 桂跃, 王兆昌, 张毅 水文地质工程地质. 2022, 49(2): 77-85

地形因素对白龙江流域甘肃段泥石流灾害的影响及权重分析

Impacts of topographical factors on debris flows and weight analysis at the Gansu segment of the Bailongjiang River Basin

刘德玉, 贾贵义, 李松, 丛凯, 张伟 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 33-33

有机质对海相软土物理力学特性的影响效应分析

Effect of organic matter content on physical-mechanical properties of sea soft soil

苟富刚, 龚绪龙, 陆徐荣, 李明亮 水文地质工程地质. 2022, 49(5): 195-203

湘西峒河流域水化学特征及无机碳通量计算

Hydrochemical characteristics and estimation of the dissolved inorganic carbon flux in the Donghe River Basin of western Hunan

霍俊伊, 于, 张清华, 李亮 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 64-72

格尔木河流域山前平原区蒸散量的分布特征

Distribution characteristics of evapotranspiration in the valley piedmont plain of the Golmud River Basin

朱晓倩, 金晓媚, 张绪财, 张京 水文地质工程地质. 2019, 46(5): 55-64

白龙江流域中上游第四纪沉积物的发育特征及其灾害效应

Development characteristics and disaster effect of the Quaternary sediments in the middle and upper reaches of the Bailongjiang River Basin

陈宗良, 叶振南, 王志宏, 王高峰, 高幼龙, 田运涛 水文地质工程地质. 2019, 46(2): 29-29



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311021

樊佩宽, 周建伟, 贾晓岑, 等. 资江流域江水 DOM 三维荧光特征及其对锑迁移的指示意义 [J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(3): 191-201.

FAN Peikuan, ZHOU Jianwei, JIA Xiaocen, et al. Characteristics, distribution and source of dissolved organic matter and its implications for antimony contamination in Zijiang River basin[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2024, 51(3): 191-201.

资江流域江水 DOM 三维荧光特征及其对锑迁移的指示意义

樊佩宽¹, 周建伟¹, 贾晓岑¹, 李琬钰¹, 郑永康²

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北武汉 430074;

2. 中国电建中南勘测设计研究院有限公司, 湖南长沙 410001)

摘要: 溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)是影响重金属元素在水体中迁移转化的关键因素之一。资江是洞庭湖第三大支流, 流域内锑矿开发导致资江江水中锑(Sb)的质量浓度处于较高水平。为了解析资江流域江水中 DOM 的特征及来源, 探索 DOM 对 Sb 迁移的指示意义, 研究对资江流域江水进行了三维荧光光谱分析, 利用平行因子法分析了水体中 DOM 的组分和荧光特征以及各组分与 Sb 质量浓度的关联。结果表明: (1)资江流域江水中 Sb 质量浓度为 1.50~62.20 $\mu\text{g/L}$, 平均值为 7.26 $\mu\text{g/L}$, 其中有 55.56% 的采样点 Sb 质量浓度超过最低限制 5 $\mu\text{g/L}$; (2)资江流域江水 DOM 有 C1、C2 和 C3 共 3 个组分, 依次为陆源的类富里酸组分、类腐殖质组分以及可作为电子运输工具的醌类腐殖质组分, 以 C1 和 C2 组分为主; (3) DOM 主要通过 2 种方式影响 Sb 的迁移, 一是水体中 DOM 的醌类基团作为电子传递体并参与有机质的氧化及铁氧化物的还原, 二是富里酸基团与 Sb 进行络合形成 DOM-Sb 型复合物, 2 种方式协同促进了资江流域江水中 Sb 的富集, 提高了 Sb 的迁移能力。研究结果将为资江流域江水 Sb 污染溯源和防治提供新的方向和理论依据。

关键词: 资江流域; 锑; 溶解性有机质; 三维荧光光谱; 平行因子分析法

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2024)03-0191-11

Characteristics, distribution and source of dissolved organic matter and its implications for antimony contamination in Zijiang River basin

FAN Peikuan¹, ZHOU Jianwei¹, JIA Xiaocen¹, LI Wanyu¹, ZHENG Yongkang²

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China;

2. Power China Zhongnan Engineering Co. Ltd., Changsha, Hunan 410001, China)

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) is critical to affecting heavy metal migration and transformation in water. Zijiang River, the third largest tributary of Dongting Lake in Hunan Province, has a high level of antimony (Sb) mass concentration due to the rapid development of the antimony mining and smelting. Excitation-emission

收稿日期: 2023-11-09; 修订日期: 2024-01-25

投稿网址: www.swdzcgdz.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(42077182)

第一作者: 樊佩宽(2000—), 男, 硕士研究生, 主要从事锑的水文地球化学研究。E-mail: fanpekuan000@cug.edu.cn

通讯作者: 周建伟(1975—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事矿区污染防治与生态修复治理等方面教学与科研工作。

E-mail: jw.zhou@cug.edu.cn

matrix spectroscopy (EEMs) and parallel factor analysis (PARAFAC) were used to analyze the source and characteristics of DOM in Zijiang River and its indicative significance on antimony migration. The results show that the mass concentration of antimony in the river water in Zijiang River ranges from 1.50 to 62.20 $\mu\text{g/L}$, with an average of 7.26 $\mu\text{g/L}$, of which 55.56% exceed the antimony minimum limit of 5 $\mu\text{g/L}$. DOM of Zijiang River consists of three different components (C1, C2, and C3), which are terrestrial sources, humic-like substance, and the quinone-like humic substance used as electron transport tool, respectively. DOM is mainly composed of C1 and C2. Antimony migration and transformation are influenced by DOM in two ways: The quinone-like humic component, as an electron transfer tools, participates in the reduction of DOM and iron oxide; the complexation of fulvic acid with antimony results in the formation of DOM-Sb complex. The two approaches synergistically enhance the enrichment and transport capabilities of antimony in the Zijiang River. This study will provide a new direction and theoretical basis for the source and prevention of river water antimony pollution in the Zijiang River.

Keywords: Zijiang River basin; antimony; dissolved organic matter; excitation-emission matrix spectroscopy; parallel factor analysis

溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)是指能通过 0.1 ~ 0.45 μm 滤膜的具有复杂结构、组成和交互作用的水溶性非均质有机混合物,普遍存在于天然和人工水体中,并参与水生态环境中多种生物地球化学循环^[1]。包含富里酸、腐殖酸、芳烃聚合物等物质,因其含氧、氮、硫的官能团(如羧基、酚、烯醇、醇、羰基、胺和硫醇)的存在,广泛影响了水中重金属污染物的物理、化学、生物作用和迁移转化过程^[2-3]。

锑(Sb)及其化合物对人类身体健康具有严重危害,具有致癌性,还会对其他动、植物和地表生态环境产生影响,美国环境总署(USEPA)和欧盟(EU)在 20 世纪末就将 Sb 设为优先考虑的污染物^[4-7]。已有大量研究表明:DOM 含有多种官能团如羧基(-COOH)、羟基(-OH)及羰基(C=O)等,这些官能团可使 DOM 为部分金属元素和非金属元素提供结合位点并与之发生交换、吸附、络合及氧化还原等作用,从而影响河流中污染物的迁移转化^[8-10]。DOM 对 Sb 的迁移转化具有显著影响,DOM 可与 Sb 形成稳定的络合物,如与腐殖酸、Fe 组成 Fe-HA-Sb(V)结合体影响 Sb 的迁移转化^[11]。腐殖酸等 DOM 也可以直接与 Sb 发生吸附反应,此过程受 pH 和有机质类型的影响^[12-13]。因此探究 DOM 的组成和特征,对进一步研究自然水体中 DOM 对 Sb 迁移转化的影响具有重要意义。

三维荧光光谱(excitation-emission matrix spectroscopy, EEMs)技术是近年来被用于分析 DOM 的重要手段,利用了 DOM 的光学特性,具有灵敏度高、选择性好且对样品无破坏的特点,可以直观准确地展示出 DOM 的共有组分及来源特征,是研究和分析水体

DOM 的重要工具^[14]。已有国内学者应用该技术研究了高砷(As)和高 Sb 地下水中 DOM 的组成特征、分布规律和来源^[15-17]。

资江是湖南省四大水系之一,部分河段划分为饮用水水源保护区。资江流域拥有丰富的矿产资源,主要矿床种类有金、锑、钨、铁、铅、锌、锰等,矿业活动给当地居民带来收益的同时也对资江江水产生了严重的污染^[18-19]。已有研究表明:资江下游沉积物和土壤中重金属的质量浓度严重超标,以 Sb 和镉为代表,严重影响了当地居民的生活水平和身体健康^[20-23]。目前,针对资江流域 DOM 的研究较少,研究多集中于对流域水体和沉积物中重金属的分布规律。因此,本文选取资江为研究区,采集代表性地表水样进行三维荧光测试及分析,探究 DOM 的分布特征及来源同时用以指示资江中 Sb 的环境行为,为污染治理提供方向。

1 研究区概况

资江地处湖南省中部,流经邵阳市、冷水江市、益阳市,于益阳市资阳区甘溪港汇入洞庭湖。资江干流长 653 km(其中双江口至甘溪港全长 465 km),流域总面积 2.81 万 km^2 ,年平均径流量可到达 217 亿 m^3 。流域属亚热带季风性气候,四季分明,多年平均降水量为 1 483.3 mm,全年最高降水量分布于 5—7 月,最低降水量集中于 12 月或 1 月。资江流域形状呈现出南北方向长、东西方向窄,流域内 40% 的地形为丘陵和盆地,且分布在上游和下游,山丘地貌可到 50%,集中在流域中部冷水江市,其余地形为平原湖区。邵阳、娄

底和益阳 3 市矿产资源丰富, 其中冷水江市锡矿山蕴藏着极其丰富的锑矿资源, 有着“世界锑都”之称, 其锑矿储量和开发量均居世界首位^[24-25]。

资江干流上主要有锡矿山锑矿、安化渣滓溪锑矿和桃江板溪锑矿 3 个大型锑矿床存在。由于资江干流沿线涉锑企业众多, 近年来矿业开发活动对资江流域江水环境产生了严重影响^[26]。

2 样品采集与测试分析

2.1 样品采集及测试

本研究共布设 27 组采样点, 利用船只行驶至江水中央在船体前部采集表层水样(水面以下 10~30 cm), 并根据行政地域划分(邵阳市、娄底市、益阳市)和矿山资源分布将资江流域划分为 3 段进行研究: 上游段为双江口至新邵县筱溪电站段(Z01—Z10), 中游段为冷水江段(Z11—Z18), 下游段是柘溪水库至益阳段(Z19—Z27), 采样点如图 1 所示。

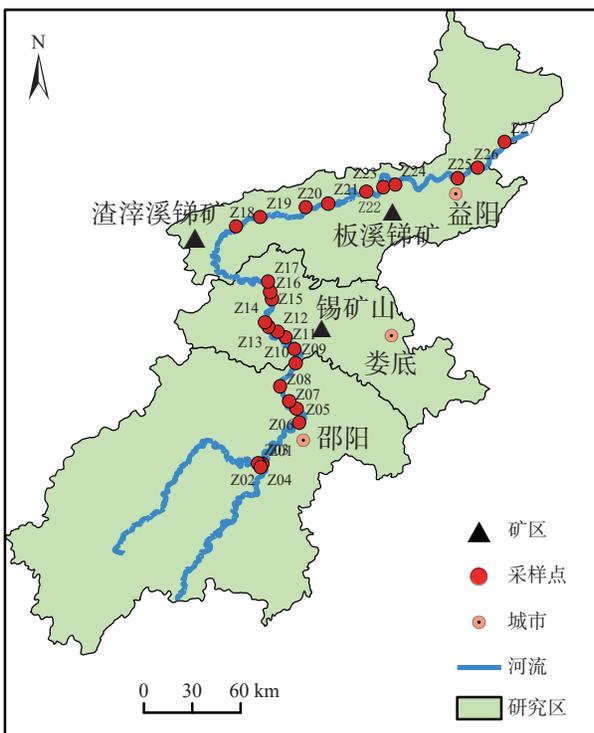


图 1 研究区及采样点分布

Fig. 1 Location of the study area and sampling sites for surface water

用于 Sb 分析的样品过 0.45 μm 微孔滤膜后加入优级纯浓硝酸酸化至 pH<2 并置于 PET 瓶中密封保存; 用于溶解性有机碳(dissolved organic matter, DOC)测定的样品过 0.45 μm 微孔滤膜后直接装至 40 mL 玻璃瓶中密封; 用于 DOM 测试分析的水样过 0.45 μm 玻

璃滤膜(400 °C 灼烧 2 h), 加入优级纯浓磷酸酸化后, 置于 40 mL 棕色玻璃瓶中, 所有样品 4 °C 避光保存。

研究区所采水样的 pH、水温、电导率(EC)和溶解氧(DO)指标由多参数水质分析仪(HQ40D, HACH, 美国)现场测试记录。水样中的总 Sb、总 As、总 Cr、总 Cd 使用电感耦合等离子体质谱仪(ElanDRC-e, Perkin-Elmer, 美国)测定, 检出限为 1×10⁻⁵ mg/L。水体 DOC 用总有机碳分析仪(N/C3100, Elementar, 德国)测试, 精度为±5.0%。水样 DOM 测试使用荧光分光光度计(F-4600, Hitachi, 日本), 扫描电压为 400 V, 扫描速度为 12 000 nm/min, 激发、发射单色狭缝宽度设置为 10 nm, 激发波长范围为 200.0~550.0 nm, 间隔为 5.0 nm, 发射波长范围为 220.0~600.0 nm, 间隔为 2.0 nm。

2.2 DOM 三维荧光测试分析及数据处理

本研究利用平行因子法(PARAFAC)定性表征 DOM 的组成和性质^[27], 利用 Matlab 处理数据, 选择交替式最小二乘法算法来实现对多维数组的分析^[17]:

$$X_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + \delta_{jik} \quad (1)$$

式中: X_{ijk} —— i 号样品在 j 发射波长、 k 激发波长下测定的荧光强度;

a_{if} ——荧光底物的相对强度;

b_{jf} ——荧光底物的发射光谱矩阵载荷;

c_{kf} ——荧光底物的激发光谱矩阵载荷;

δ_{jik} ——残差, 即无法解释的荧光信号;

i ——样品编号;

j ——样品发射波长/nm;

k ——样品激发波长/nm;

f ——荧光组分个数;

F ——荧光组分最大个数。

对样品矩阵进行空白剔除与校正后使用对半检验法(split-half analysis)验证模型的可靠性并确定最终的组分个数。该研究相关荧光参数如表 1 所示。

利用 SPSS 26 对水样的基础指标和 DOM 的荧光组分进行相关性分析, 利用 Origin 2022 软件绘制水样沿流向的分布图及主成分分析。荧光区域积分法(fluorescence regional integration, FRI)最早由 Chen 等^[14]提出, 将整个光谱范围分成 5 大区域, 分别为酪氨酸区域(I 区)、色氨酸区域(II 区)、富里酸区域(III 区)、溶解性微生物产物(SMP, IV 区)和腐殖酸区域(V 区), 通过计算给定区域的体积百分比来定量表征荧光物质的百分比。

表 1 荧光光谱参数描述

Table 1 Description of fluorescence spectral parameter

荧光光谱参数	计算方法	意义	特征描述
荧光指数 ^[28] (fluorescence index, FI)	k 为370 nm时, j 为470 nm与 520 nm的荧光强度之比	微生物来源有机质占 总有机质的比例	<1.4, 陆源有机物; >1.9, 微生物来源; 1.4 ~ 1.9, 陆源内源混合来源;
自生源指数 ^[29] (autochthonous index, BIX)	k 为310 nm时, j 为380 nm与 430 nm的荧光强度之比	微生物来源有机质和 外源有机质的比值, 衡量自生来源 有机质的贡献率	<0.6, 自生来源贡献少; 0.6 ~ 0.8, 中度新近自 生来源特征; >0.8 较强的自生来源特征;
腐殖化指数 ^[30] (humification index, HIX)	k 为255 nm时, j 为435 ~ 480 nm与 300 ~ 345 nm之间荧光强度之和的比值	表征DOM腐殖化程度	1.5 ~ 4, 具有弱腐殖化特征; 4 ~ 6, 具有较强腐殖化特征;

3 结果

3.1 资江流域江水环境特征

本研究对资江流域江水环境进行了现场测试和室内测试, 指标结果如表 2 所示。资江流域 pH 的分布范围为 7.99 ~ 9.12, 平均值为 8.33, pH 变化较小, 整体上为弱碱性水。江水 DO 质量浓度分布范围为 7.63 ~ 11.01 mg/L, 平均值为 9.35 mg/L, DO 水平高, 表明水质好, 水体有较强的自净能力。其中中游段的

DO 水平低于上游段和下游段水平, 表明相对于上游段和下游段而言, 资江流域中游段水体的自净能力最弱。EC 主要由溶解在水体中的离子种类、浓度和水温等决定, EC 在水质分析中作为一个重要指标能够反映水体的污染情况, EC 越高, 水质越差^[31]。通过表 2 可知 EC 的分布范围为 111.10 ~ 513.00 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 平均值为 238.49 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 中游同样明显高于上、下游水平, 资江流域中游段水质比上、下游段差。

表 2 资江流域江水水质指标特征

Table 2 Characteristics of water quality index of the Zijiang River

水体	统计值	pH	EC	DO	DOC	元素质量浓度			
						Sb	As	Cd	Cr
上游段	范围	7.99 ~ 9.12	163.00 ~ 267.00	8.13 ~ 10.96	1.48 ~ 2.70	1.50 ~ 3.36	0.83 ~ 1.62	0.02 ~ 0.06	0.16 ~ 1.24
	平均值	8.63	213.56	9.53	2.16	2.45	1.19	0.03	0.53
	标准差	0.40	34.39	0.87	0.35	0.55	0.21	0.02	0.34
	变异系数	0.05	0.16	0.09	0.16	0.22	0.17	0.52	0.64
中游段	范围	8.00 ~ 8.32	211.90 ~ 513.00	7.63 ~ 9.81	2.19 ~ 4.00	5.00 ~ 62.20	2.05 ~ 3.21	0.02 ~ 0.07	0.35 ~ 1.64
	平均值	8.16	293.54	8.63	2.67	12.09	2.42	0.04	0.78
	标准差	0.10	85.11	0.81	0.54	17.75	0.36	0.02	0.50
	变异系数	0.01	0.29	0.09	0.20	1.47	0.15	0.38	0.64
下游段	范围	8.10 ~ 8.41	111.10 ~ 228.00	8.78 ~ 11.01	1.85 ~ 3.15	1.71 ~ 30.10	0.64 ~ 5.43	0.02 ~ 0.12	0.37 ~ 1.76
	平均值	8.24	206.10	10.07	2.34	7.83	2.80	0.07	0.74
	标准差	0.10	36.28	0.66	0.35	8.50	1.25	0.03	0.44
	变异系数	0.01	0.18	0.07	0.15	1.09	0.45	0.41	0.59
总体	范围	7.99 ~ 9.12	111.10 ~ 513.00	7.63 ~ 11.01	1.48 ~ 4.00	1.50 ~ 62.20	0.64 ~ 5.43	0.02 ~ 0.12	0.16 ~ 1.76
	平均值	8.33	238.49	9.35	2.39	7.26	2.08	0.05	0.67
	标准差	0.33	69.24	0.98	0.48	11.96	1.00	0.03	0.44
	变异系数	0.04	0.29	0.10	0.20	1.65	0.48	0.57	0.65

注: 表中 pH 和变异系数为无量纲; EC 单位为 $\mu\text{S}/\text{cm}$; DO、DOC 单位为 mg/L ; 其他指标单位为 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

资江流域江水总 Sb 的质量浓度分布范围为 1.50 ~ 62.20 $\mu\text{g}/\text{L}$, 平均值为 7.26 $\mu\text{g}/\text{L}$, 其中有 55.6% (15 个) 的点超过《地表水环境质量标准》(GB 3828—2002) 中的最低限制值 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[32]。资江流域江水总 As、总 Cd 和总 Cr 的质量浓度均未超过《地表水环境质量标准》(GB 3828—2002) 中 I 类水的标准值限值 (分别为 50, 1, 10 $\mu\text{g}/\text{L}$)^[32]。变异系数是通过标准差与平均值的比值获得, 表明了每个样本间的离散程度, 可以更好地

反映数据的离散性^[33]。一般变异系数 <10% 的为弱变异水平, 10%~100% 的为中等变异水平, >100% 的为强变异水平。相对于其他重金属元素而言, Sb 的质量浓度则具有高等变异性 (变异系数为 164.76%), 表明资江流域中 Sb 受到了外界因素的影响。

资江流域水体中 DOC 的质量浓度如表 2 和图 2 所示, 流域上游段 DOC 的质量浓度均值为 2.16 mg/L , 中游段 DOC 的质量浓度均值为 2.42 mg/L , 下游段

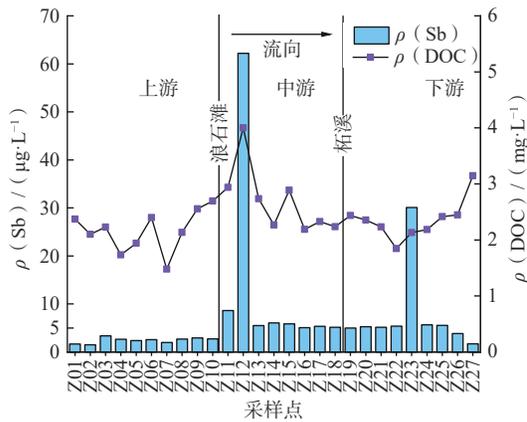


图 2 资江流域 Sb 和 DOC 的质量浓度分布图

Fig. 2 Sb concentration and DOC in the Ziji River

DOC 的质量浓度均值为 2.39 mg/L。从图 2 可知, 资江流域中游段和下游段 Sb 的质量浓度高于上游段, 变化情况与 DOC 的质量浓度变化情况一致。

3.2 资江流域江水 DOM 的组分特征

根据三维荧光光谱和平行因子法分析, 并且通过了拆半检验验证模型分析(3 个组分通过可靠性检验), 得到 DOM 的组成成分和特征结果, 如图 3 和表 3 所示。

资江水体 DOM 组成为 3 部分: 组分 C1 有 2 个激发峰和 1 个发射峰, 属于短波类腐殖质荧光组分, 其中 240/436 nm 波峰位于传统的 A 峰区域, 为主荧光峰, 属于紫外光类, 含富里酸荧光基团, 代表陆源和微

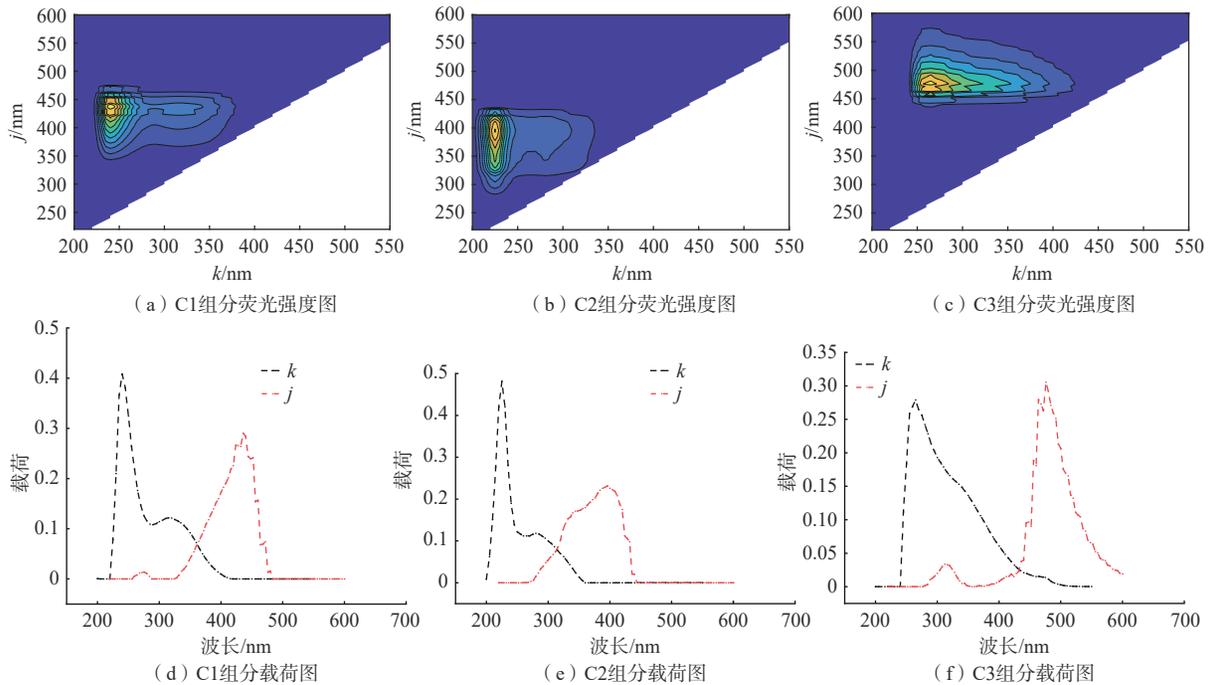


图 3 平行因子鉴别出的 3 个荧光组分及其荧光特征

Fig. 3 Spectral characteristics of the three fluorescence components identified by EEM-PARAFAC

表 3 水体中 3 个荧光组分特征及其与确定组分的对比

Table 3 Characteristics of the three fluorescence components and their comparison with previous identified components

	(k/j)/nm	结构描述	参考标准
C1	<260(315)/436	类富里酸	<250(360)/440 ^[34] 325/428 ^[34]
C2	225(280)/396	类腐殖质	<250(320)/400 ^[34] 290~310/(370~410) ^[35]
C3	265/476	类醌	270(362)/462 ^[36] <250(366)/468 ^[37]

注: 括号中数值为第 2 个波峰所对应的波长。

生物作用产生的腐殖质, 315/436 nm 的次荧光峰位于传统的 C 峰区域, 代表陆源或人类活动来源腐殖质, 该

次荧光峰荧光强度较低。组分 C2 同样拥有 2 个激发峰和 1 个发射峰, 其中 225/396 nm 对应传统的 A 峰, 为主荧光峰, 以人类活动来源为主, 常见于淡水环境中, 与废水排放有关, 同时也可能与农业生产有关, 280/396 nm 为次荧光峰, 对应传统波峰的 C 峰, 是受废水等人为因素影响和微生物活动影响的腐殖质, 但该次荧光峰荧光强度较低。组分 C3 有 1 个激发峰和 1 个发射峰, 对应传统波峰的 F 峰, 为长波类腐殖质成分, 与 Cory 等^[36]报道的醌类荧光峰一致, 对应着微生物产生的醌类化合物。组分 C3 的分子量一般较大, 在 1 000 道尔顿之上, Hudson 等^[37]发现该组分易与金属

离子发生络合作用,可作为电子穿梭体。根据最大荧光强度计算每个组分的百分占比,如图 4 所示,江水水体 DOM 以 C1、C2 组分为主。

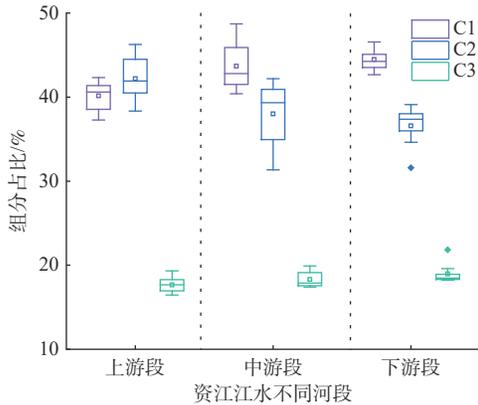


图 4 研究区上中下游段 DOM 各组分的相对强度占比
Fig. 4 Relative intensity of DOM in the upper and middle downstream segments

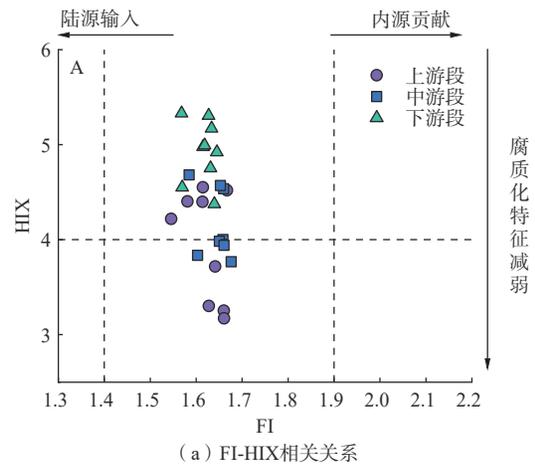
3.3 资江流域江水 DOM 的荧光指数特征和其来源

资江流域江水 DOM 的荧光指数特征解析结果如表 4 和图 5 所示,资江流域江水 DOM 的 FI 指数总体分布于 1.55 ~ 1.68, BIX 指数总体分布于 0.73 ~ 0.87, HIX 指数分布于 3.17 ~ 5.33。如图 5(a)所示,通过 FI-HIX 分布图可以得出,资江流域江水 DOM 来源有 2 种方式,即内源输入和陆源输入,整体腐质化程度高,并且腐质化程度随流向增高,资江流域下游段明显高于中游段和上游段。如图 5(b)所示,通过 BIX-HIX 图可以看出,资江中上游段相较于下游段有更强烈的自生源特征,说明下游段 DOM 受陆源输入来源影响更大,生活、工业和农业等人为来源是下游段 DOM 的主要来源。

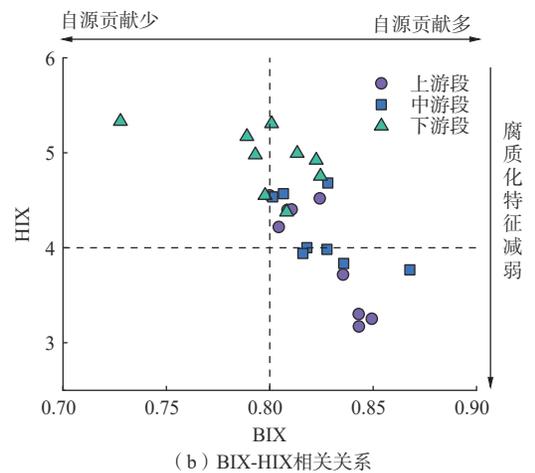
表 4 三维荧光光谱指数分布情况

Table 4 Distribution of spectra indices based on EEMs

	指标	最大值	最小值	平均值	变异系数/%
总体	FI	1.68	1.55	1.63	2.08
	BIX	0.87	0.73	0.82	3.19
	HIX	5.33	3.17	4.33	14.08
上游段	FI	1.67	1.55	1.62	2.35
	BIX	0.85	0.80	0.83	2.27
	HIX	4.55	3.17	3.93	14.14
中游段	FI	1.68	1.58	1.64	1.94
	BIX	0.87	0.80	0.83	2.50
	HIX	4.68	3.77	4.16	8.82
下游段	FI	1.65	1.57	1.62	1.77
	BIX	0.82	0.73	0.80	3.62
	HIX	5.33	4.38	4.93	6.60



(a) FI-HIX 相关关系



(b) BIX-HIX 相关关系

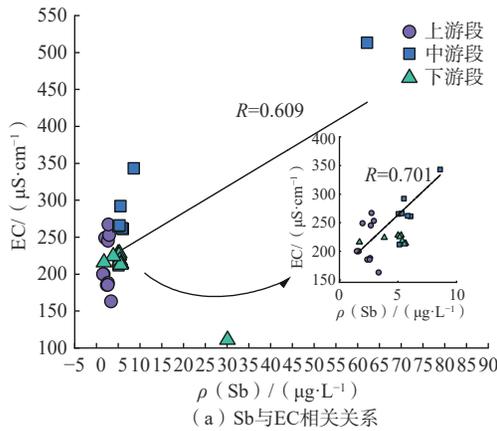
图 5 三维荧光光谱指数分布

Fig. 5 Distribution of spectra indices based on EEMs

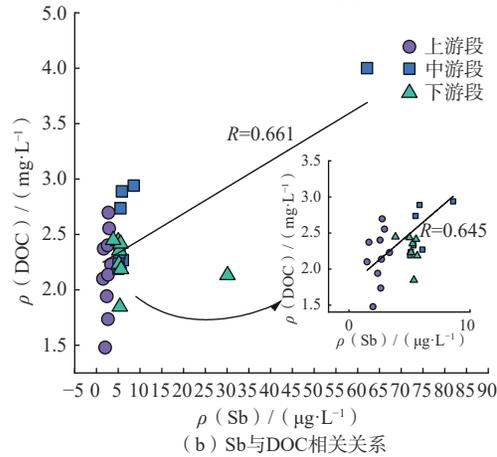
4 讨论

4.1 资江流域江水 Sb 的来源解析

将 Sb 与 EC 进行线性相关性分析,结果如图 6(a)所示, Sb 与 EC 呈现正相关关系 ($R=0.609$), EC 可以反映水体的污染程度。根据 Liu 等^[23]研究表明,资江流域高 EC 值的原因是锑矿区废水中含有尾矿和有毒选矿试剂携带的多种重金属离子和 Sb 盐,尤以锡矿山锑矿区废水污染最为显著。资江流域中游段江水 Sb 质量浓度和 EC 值均处于流域内最高水平,说明了资江中游段 Sb 污染的主要来源是锡矿山锑矿区废水的排入。资江下游段 Sb 的质量浓度部分超标说明资江流域下游段的锑矿废水对资江的 Sb 污染贡献相对较少。将 Sb 与 DOC 的质量浓度进行线性相关性分析如图 6(b)所示, Sb 与 DOC 质量浓度呈正相关 ($R=0.661$), DOC 的质量浓度大小可以表征 DOM 的水平,能体现河流溶解性有机质污染程度,结果说明陆源或内源输入的 DOM 有利于 Sb 的迁移,促进了 Sb 的释放。



(a) Sb与EC相关关系



(b) Sb与DOC相关关系

图 6 Sb 与 EC、DOC 线性相关分析

Fig. 6 Linear correlation analysis of Sb with DOC and EC respectively

4.2 资江流域江水 DOM 对 Sb 的指示意义

为进一步查明资江流域 DOM 的来源及其对 Sb 的影响规律, 利用主成分分析法对 3 个荧光组分(C1—C3)、3 个荧光指数(FI、BIX 和 HIX)、主要水质指标(DO 质量浓度、DOC 质量浓度和 EC 值)和 Sb 质量浓度进行分析, 结果如图 7 所示。第一主成分(PC1)贡献率为 35.4%, 第二主成分(PC2)贡献率为 28.2%。FI 值越高表明内源贡献越大, 因此将 PC1 视为陆源输入, PC2 视为内源输入。HIX 在 PC1 上接近 0.5, 且资江中下游贯穿城市, 人类活动和地表径流输入更强, 说明陆源输入是资江 DOM 腐质化程度随流向升高的主要原因。

其次, Sb 质量浓度与 C1 和 C3 组分关系紧密, 说明 DOM 的 C1 和 C3 组分在一定程度上促进了 Sb 的释放。另外可以看出, Sb 质量浓度与 BIX 指数负相关, 在 PC1 上接近 0.5, 说明具有强烈的自生源特征的 DOM 不是影响 Sb 质量浓度的因素, 地表径流和人类活动来源的陆源 DOM 对 Sb 的迁移有着更深的影

响。对 Sb 的质量浓度与各类指标进行相关性分析, 结

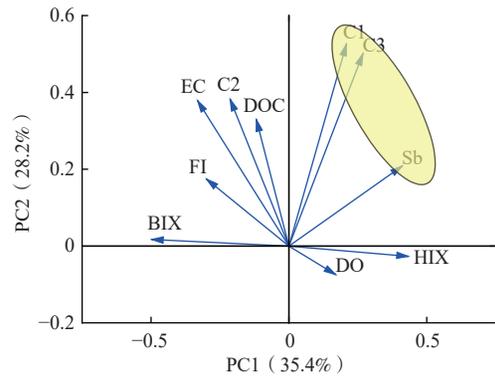


图 7 主成分分析载荷

Fig. 7 Component loadings in the principal component analysis

果如图 8 所示。Sb 与 C1 陆源类富里酸组分、C3 醌类腐殖质组分荧光强度均呈显著正相关, 进一步可以说明资江流域的 Sb 与 C1 类富里酸组分和 C3 醌类腐殖质组分相关, C1、C3 组分对 Sb 的富集产生了正向影响。研究表明, DOM 可与 Sb 形成稳定的络合物, 富里酸会对 Sb(III) 产生吸附作用, 最终将会促进 Sb 的迁移^[38]。结果说明 C1 类富里酸组分将促进资江流域 Sb 的富集, 提高 Sb 在流域内的迁移能力。同时 Sb 与 As 作为同族元素, 在性质上存在一定的相似性, 研究表明醌类腐殖质与 DOM 对 As 的作用可以作为电子飞行物, 穿梭于易分解的 DOM、Fe 和 As 之间, 将利于微生物作用下氧化还原过程的电子传递^[16,39]。同时有相关研究表明了 Sb 可以与 DOM 直接配位, 或形成 DOM-Fe(III)-Sb(V) 三元配体, 其迁移受腐殖酸的影响^[11]。因此, 本文认为 C3 醌类腐殖质组分在 DOM 对 Sb 的富集过程中, 担任了电子运输工具的角色, 参与微生物作用下的有机质氧化物和铁氧化物的还原, 并可能利用直接配位或三元配体方式, 进一步增强了 Sb 在资江流域中的迁移能力。

利用区域积分法, 对样品的三维荧光光谱进行区域积分计算, 沿流向分布变化如图 9 所示。其中色氨酸荧光区域积分占比最高, SMP 区域积分占比最低。由区域积分结果可以看出, 资江中下游段色氨酸和酪氨酸区域积分占比逐渐降低, 腐殖酸和富里酸积分占比逐渐升高, 与 Sb 的质量浓度在流域内的分布情况相似, 尤以 Z12 点突出, 该点为流域内 Sb 的质量浓度最高点, 与之相应地代表富里酸的区域积分结果在 Z12 最高, 并且在资江流向上, 中、下游 DOM 的腐殖质组分相对上游更高, Sb 的质量浓度也更高。结果印证了资江流域江水 DOM 中的富里酸和腐殖酸成分促进了 Sb 的迁移。

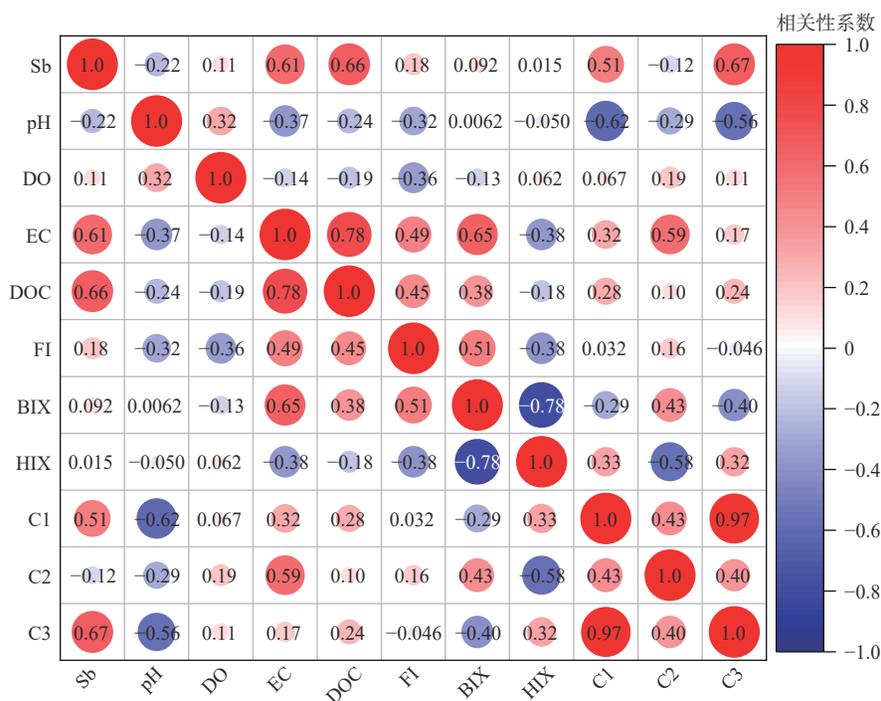


图 8 Sb 质量浓度与 C1、C2、C3 和水质指标的相关性

Fig. 8 Correlation between Sb, C1, C2, C3, and water index

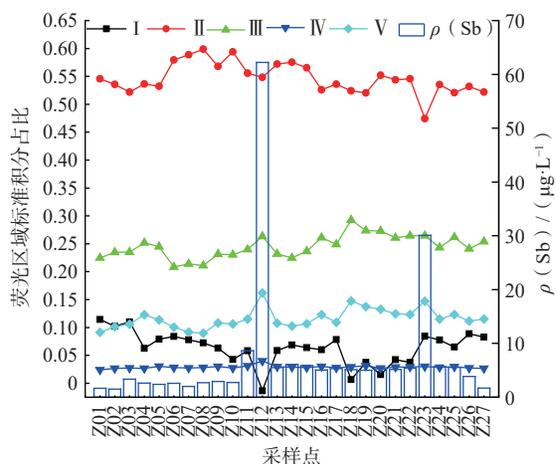


图 9 荧光区域积分结果和 Sb 质量浓度的关系

Fig. 9 Relationship between fluorescence region integration and Sb

5 结论

(1) 资江流域江水中下游段相比上游段水质较差, 中游段水质最差。DOC 质量浓度、EC 值和 Sb 质量浓度具有线性正相关关系, 说明人类活动和地表径流的含 Sb 废水进一步提高了水体 DOM 水平, 并使得 EC 值升高, 水质变差。

(2) 资江流域江水 DOM 组分共 3 种: C1 为陆源类富里酸组分, C2 为类腐殖质组分(人类活动来源或农业生产源)以及可作为电子运输工具的 C3 醌类腐殖

质组分, 以 C1 和 C2 组分为主, 整体腐质化程度较高, 且沿流向腐质化程度不断升高。人类活动影响和地表径流输入是资江流域江水 DOM 腐质化程度随流向升高的主要原因, 对资江流域江水 Sb 的迁移有着显著影响。

(3) 资江流域江水中 DOM 对 Sb 迁移的指示意义: 水体 DOM 中 C1 富里酸组分中的多种基团会与 Sb 进行络合, 形成 DOM-Sb 型复合物促进 Sb 的富集, 提高 Sb 在资江流域内的迁移能力; C3 醌类腐殖质组分充当电子传递工具促进 Sb 的释放。

参考文献 (References) :

[1] 何伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展 [J]. 环境科学学报, 2016, 36(2): 359 - 372. [HE Wei, BAI Zelin, LI Yilong, et al. Advances in the characteristics analysis and source identification of the dissolved organic matter [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(2): 359 - 372. (in Chinese with English abstract)]

[2] WANG Liying, WU Fengchang, ZHANG Runyu, et al. Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(5): 581 - 588.

[3] 陈昭宇, 李思悦. 三峡库区城镇化背景下河流 DOM

- 的吸收及荧光光谱特征 [J]. 环境科学, 2019, 40(12): 5309 - 5317. [CHEN Zhaoyu, LI Siyue. Absorption and fluorescence spectra of dissolved organic matter in rivers of the Three Gorges Reservoir Area under the background of urbanization[J]. Environmental Science, 2019, 40(12): 5309 - 5317. (in Chinese with English abstract)]
- [4] HE Mengchang, WANG Xiangqin, WU Fengchang, et al. Antimony pollution in China[J]. *Sci Total Environ*, 2012, 421/422: 41 - 50.
- [5] CAI Yongbing, MI Yuting, ZHANG Hua. Kinetic modeling of antimony(III) oxidation and sorption in soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 316: 102 - 109.
- [6] GUO Wenjing, Fu Zhiyou, WANG Hao, et al. Environmental geochemical and spatial/temporal behavior of total and speciation of antimony in typical contaminated aquatic environment from Xikuangshan, China[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 137: 181 - 189.
- [7] 张菊梅, 刘灵飞, 龙健, 等. 土壤锑污染及其修复技术研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2019, 42(4): 61 - 70. [ZHANG Jumei, LIU Lingfei, LONG Jian, et al. Research progress on soil antimony pollution and its remediation technology[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(4): 61 - 70. (in Chinese with English abstract)]
- [8] LI Gang, KHAN S, IBRAHIM M, et al. Biochars induced modification of dissolved organic matter (DOM) in soil and its impact on mobility and bioaccumulation of arsenic and cadmium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348: 100 - 108.
- [9] DONG Lu, ZHANG Jian, GUO Zizhang, 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.
- [10] WANG Yuqing, LIU Jiang, 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.
- [11] KARIMIAN N, BURTON E D, JOHNSTON S G. Antimony speciation and mobility during Fe(II)-induced transformation of humic acid-antimony(V)-iron(III) coprecipitates[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 113112.
- [12] HEIER L S, MELAND S, LJONES M, et al. Short-term temporal variations in speciation of Pb, Cu, Zn and Sb in a shooting range runoff stream[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(11): 2409 - 2417.
- [13] FAN Yurui, ZHENG Chunli, HUO Aidi, et al. Investigating the binding properties between antimony(V) and dissolved organic matter (DOM) under different pH conditions during the soil sorption process using fluorescence and FTIR spectroscopy[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 181: 34 - 42.
- [14] 陈诗雨, 李燕, 李爱民. 溶解性有机物研究中三维荧光光谱分析的应用 [J]. 环境科学与技术, 2015, 38(5): 64 - 68. [CHEN Shiyu, LI Yan, LI Aimin. Application of three-dimensional fluorescence spectroscopy in the study of dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(5): 64 - 68. (in Chinese with English abstract)]
- [15] 黄爽兵, 王焰新, 曹菱, 等. 包气带土壤 DOM 三维荧光表征及对砷污染的指示意义 [J]. 地球科学, 2012, 37(3): 605 - 611. [HUANG Shuangbing, WANG Yanxin, CAO Ling, et al. Characterization of DOM from soil in unsaturated zone and its implications on arsenic mobilization into groundwater[J]. Earth Science, 2012, 37(3): 605 - 611. (in Chinese with English abstract)]
- [16] 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, 40(11): 4974 - 4981. [WANG Xiang, LUO Yanli, DENG Wenwen, et al. The 3D-EEM characteristics of DOM in high arsenic groundwater of Kuitun, Xinjiang[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(11): 4974 - 4981. (in Chinese with English abstract)]
- [17] 李琬钰, 周建伟, 贾晓岑, 等. 湖南锡矿山锑矿区水环境中 DOM 三维荧光特征及其对锑污染的指示意义 [J]. 地质科技通报, 2022, 41(4): 215 - 224. [LI Wanyu, ZHOU Jianwei, JIA Xiaocen, et al. EEMs characteristics of dissolved organic matter in water environment and its implications for antimony contamination in antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2022, 41(4): 215 - 224. (in Chinese with English abstract)]
- [18] 付胜云, 邓蕾, 唐分配, 等. 湖南安化—桃江地区锑矿地质特征及找矿标志 [J]. 金属矿山, 2016(11): 113 -

118. [FU Shengyun, DENG Lei, TANG Fenpei, et al. Geological characteristics and prospecting indicator of Sb deposit in Anhua-Taojiang Area, Hunan Province[J]. *Metal Mine*, 2016(11): 113 – 118. (in Chinese with English abstract)]
- [19] FU Shanling, LAN Qing, YAN Jun. Trace element chemistry of hydrothermal quartz and its genetic significance: A case study from the Xikuangshan and Woxi giant Sb deposits in Southern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 126: 103732.
- [20] ZHANG Zhaoxue, LU Yi, LI Haipu, et al. Assessment of heavy metal contamination, distribution and source identification in the sediments from the Zijiang River, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645: 235 – 243.
- [21] 刘文辉, 马腾, 李俊琦, 等. 资江河口区农田土壤重金属污染评价及来源分析 [J]. *地质科技通报*, 2021, 40(2): 138 – 146. [LIU Wenhui, MA Teng, LI Junqi, et al. Pollution assessment and source analysis of heavy metals in agricultural soil around Zijiang River Estuary[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2021, 40(2): 138 – 146. (in Chinese with English abstract)]
- [22] TAO Yanru, SU Hailei, LI Huixian, et al. Ecological and human health risk assessment of antimony (Sb) in surface and drinking water in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 318: 128514.
- [23] Liu Huiji, Zeng Wei, He Mengchang, et al. Occurrence, distribution, and migration of antimony in the Zijiang River around a superlarge antimony deposit zone[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 316: 120520.
- [24] ZHOU Jianwei, NYIRENDA T M, XIE Lina, et al. Mine waste acidic potential and distribution of antimony and arsenic in waters of the Xikuangshan Mine, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 77: 52 – 61.
- [25] 唐雅宁, 王兴华, 王英男, 等. 缺氧酸性条件下三价铁对锑释放的作用机制 [J]. *水文地质工程地质*, 2023, 50(6): 175 – 183. [TANG Yaning, WANG Xinghua, WANG Yingnan, et al. Mechanism of action of Fe(III) on antimony release under anoxic acidic conditions[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2023, 50(6): 175 – 183. (in Chinese with English abstract)]
- [26] 兰建梅, 江涛, 梅金华, 等. 典型锑矿区地下水中锑污染年际变化特征和成因分析 [J]. *水文地质工程地质*, 2023, 50(5): 192 – 202. [LAN Jianmei, JIANG Tao, MEI Jinhua, et al. Characterization and causes of interannual variation of antimony contamination in groundwater of a typical antimony mining area[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2023, 50(5): 192 – 202. (in Chinese with English abstract)]
- [27] 仇存璞, 唐晓雪, 文喜贤, 等. 钙盐对秸秆腐解过程及产物可溶性有机质三维荧光光谱特征的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(7): 2301 – 2307. [QIU Cunpu, TANG Xiaoxue, WEN Xixian, et al. Effects of calcium salts on the decomposition process of straw and the characteristics of three-dimensional excitation-emission matrices of the dissolved organic matter in decomposition products[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(7): 2301 – 2307. (in Chinese with English abstract)]
- [28] MAIE N, PARISH K J, WATANABE A, et al. Chemical characteristics of dissolved organic nitrogen in an oligotrophic subtropical coastal ecosystem[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(17): 4491 – 4506.
- [29] HUGUET A, VACHER L, RELEXANS S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6): 706 – 719.
- [30] NEBBIOSO A, PICCOLO A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): A critical review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(1): 109 – 124.
- [31] 李秋华, 林秋奇, 韩博平. 广东大中型水库电导率分布特征及其受 N、P 营养盐的影响 [J]. *生态环境*, 2005, 14(1): 16 – 20. [LI Qiuhua, LIN Qiuqi, HAN Boping. Conductivity distribution of water supply reservoirs in Guangdong Province[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2005, 14(1): 16 – 20. (in Chinese with English abstract)]
- [32] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. [State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Environmental quality standards for surface water: GB 3838—2002[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. (in Chinese)]
- [33] 许青阳, 戴亮亮, 彭志刚, 等. 湖南省龙山县土壤重金属特征与健康风险评估 [J/OL]. *中国地质*, (2023-08-

- 15) [2023-10-06]. [XU Qingyang, DAI Liangliang, PENG Zhigang, et al. Characteristics and health risk evaluation of soil heavy metals in Longshan County, Hunan Province[J/OL]. *Geology in China*, (2023-08-15) [2023-10-06]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20230815.1025.002.html>. (in Chinese with English abstract)]
- [34] STEDMON C A, MARKAGER S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis[J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(2): 686 – 697.
- [35] OSBURN C L, HANDSEL L T, MIKAN M P, et al. Fluorescence tracking of dissolved and particulate organic matter quality in a river-dominated estuary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(16): 8628 – 8636.
- [36] CORY R M, MCKNIGHT D M. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(21): 8142 – 8149.
- [37] HUDSON N, BAKER A, REYNOLDS D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters: A review[J]. *River Research and Applications*, 2007, 23(6): 631 – 649.
- [38] 马志强, 胥思勤, 彭刚毅, 等. 富里酸对金属 Sb(Ⅲ) 的吸附作用研究 [J]. *应用化工*, 2020, 49(9): 2190 – 2194. [MA Zhiqiang, XU Siqin, PENG Gangyi, et al. Study on the adsorption of fulvic acid to metal Sb(Ⅲ) [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(9): 2190 – 2194. (in Chinese with English abstract)]
- [39] 梁梦钰, 郭华明, 李晓萌, 等. 贵德盆地三河流域高砷地下水中溶解性有机物三维荧光特性及其指示意义 [J]. *地学前缘*, 2019, 26(3): 243 – 254. [LIANG Mengyu, GUO Huaming, LI Xiaomeng, et al. Excitation-emission matrix spectroscopic characteristics of dissolved organic matters and the significance in high arsenic groundwater research in the Guide Basin, China[J]. *Earth Science Frontiers*, 2019, 26(3): 243 – 254. (in Chinese with English abstract)]

编辑: 宗 爽