

地下水中有有机质对碘迁移转化的影响

李 蕊

华北水利水电大学地球科学与工程学院, 河南 郑州

收稿日期: 2024年12月12日; 录用日期: 2025年1月6日; 发布日期: 2025年1月15日

摘 要

地下水中有有机质的存在对碘的迁移和转化过程有着重要影响。碘在环境中是一种重要的微量元素, 广泛存在于水体、土壤和生物体中, 其迁移行为和转化机制直接影响生态系统的平衡及人类健康。本文根据过往研究, 探讨了碘在环境中的分布与形态以及碘在地下水中的迁移转化机制, 总结了地下水中有有机质在碘的物理化学行为中所起的作用, 分析了有机质种类、浓度、结构特征等因素对碘迁移和转化的影响。同时, 本文综述了有机质与碘的相互作用机制及其对地下水中碘污染的潜在影响, 为评估地下水中碘的环境风险及制定相关治理措施提供理论依据。

关键词

地下水, 有机质, 碘迁移, 碘转化, 环境风险

Effect of Organic Matter on Iodine Migration and Transformation in Groundwater

Rui Li

College of Geosciences and Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou Henan

Received: Dec. 12th, 2024; accepted: Jan. 6th, 2025; published: Jan. 15th, 2025

Abstract

The existence of organic matter in groundwater plays an important role in the migration and transformation of iodine. Iodine is an important trace element in the environment, widely existing in water, soil and organisms, and its migration behavior and transformation mechanism directly affect the balance of ecosystem and human health. Based on previous studies, this paper discussed the distribution and form of iodine in the environment and the migration and transformation mechanism of iodine in groundwater, summarized the role of organic matter in the physical and chemical

behavior of iodine in groundwater, and analyzed the influence of organic matter types, concentrations, structural characteristics and other factors on the migration and transformation of iodine. At the same time, the interaction mechanism of organic matter and iodine and its potential impact on iodine pollution in groundwater were reviewed, which provided a theoretical basis for assessing the environmental risk of iodine in groundwater and formulating relevant control measures.

Keywords

Groundwater, Organic Matter, Iodine Migration, Iodine Conversion, Environmental Risk

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

地下水作为重要的饮用水源，其质量安全问题备受关注。碘是人体必需的微量元素之一，地下水中碘含量的适宜范围对人体健康至关重要。然而，由于自然因素和人类活动的影响，地下水中的碘含量可能会出现过高或过低的情况，从而对人体健康产生不良影响。邓娅敏[1]以长江中游江汉平原冲湖积含水层为研究对象，开展野外监测和有机质碘化室内模拟实验，运用超高分辨率傅里叶变换离子回旋共振质谱技术识别地下水和含水层沉积物中的有机碘分子特征。研究发现地下水中的有机碘有两种主要来源：一是含水层沉积物中原生有机碘的迁移释放；二是还原条件下碘酸盐的生物或非生物还原耦合有机质碘化过程。这两种途径均受到地下水系统中有机质分子特征的限制，多酚和高度不饱和类有机化合物更易于与碘酸盐还原产生的活性碘结合形成有机碘。此外，李俊霞副教授的研究也表明，孔隙地下水系统中有机质-铁-碘耦合过程及对碘迁移转化有着重要影响。她通过一系列科研项目，深入探究了内陆盆地高碘地下水系统中碘的迁移转化规律、稳定碳同位素对富有机质地下水系统中碘迁移富集的指示作用等问题[2]。

地下水中有机的存在已被证明对地下水中碘的污染具有重大影响。在渭河流域进行了一项研究[3]，发现该地区 60.3%的地下水碘含量对人类健康构成潜在风险。他们建议设定地下水碘安全范围以减轻这些风险。研究了外源有机物对土壤中农药淋滤的影响，发现修正后的土壤吸附能力显著增加，表明地下水污染可能减少[4]。Wang 等强调了水文地球化学过程在远离污染源的地下水中降低污染物浓度的重要性，表明有机物可能在这一过程中发挥作用[5]。此外，Xia 等研究了溶解有机物(DOM)对地下水沉积物中铁释放的影响，揭示了有机物影响地下水水质的潜在机制[6]。Li 等研究了含腐殖质物质水中溶解有机物的降解，提出了一个涉及 Fe(II)/Fe(III)的循环，可能会影响地下水质量。这些研究共同表明，有机物可以通过各种机制，如吸附能力、水文地球化学过程以及与水中其他物质的相互作用，影响地下水中的碘污染[7]。

有机质在地下水中广泛存在，其种类和含量的变化会对地下水中碘的迁移转化产生重要影响。目前，国内外对地下水碘的影响因素有了初步认识，水文地质过程、Fe(II)/Fe(III)的循环和有机质物质都会影响地下水中碘污染程度。但对于地下水中碘的迁移转化机制的研究还不够深入，尤其是有机质与铁耦合对碘迁移转化的影响机制尚不清楚。因此，深入研究地下水中有有机质对碘迁移转化的影响机制，对于揭示地下水中碘的迁移转化规律，保障地下水质量和人体健康具有重要的理论和现实意义。

2. 地下水中碘的分布特点

2.1. 碘在环境中的分布与形态

碘广泛存在于地球表面,主要以碘离子(I^-)、碘酸盐(IO_3^-)和有机碘化合物等形式存在。它不仅在海洋、湖泊等表面水体中广泛分布,还存在于地下水、土壤和大气中[8] [9]。全球碘的分布不均,海洋是主要储水库,占 97% 以上。通过水文循环和岩石风化作用,海洋中的碘通过大气沉降和地下水渗透影响陆地生态系统。在中国,沿海地区如山东、浙江的地下水碘含量较高,而陕西、甘肃等内陆地区常面临碘缺乏问题。此外,工业活动和农业施肥影响碘的分布,工业排放中的碘化物通过降水沉降和土壤渗透进入地下水,增加某些区域的碘含量。

有机碘是无机碘与天然有机质结合的产物,在地下水中也占有一定的比例[10]。例如,在长江中游江汉平原冲湖积含水层中,通过野外监测和有机质碘化室内模拟实验,运用超高分辨率傅里叶变换离子回旋共振质谱技术识别出地下水和含水层沉积物中的有机碘分子特征。研究发现地下水中的有机碘有两种主要来源:一是含水层沉积物中原生有机碘的迁移释放;二是还原条件下碘酸盐的生物或非生物还原耦合有机质碘化过程。

2.2. 碘的迁移和转化机制

碘的迁移和转化受物理、化学和生物因素共同影响。它通过溶解、吸附和化学反应在不同介质中迁移,地下水中的碘主要以碘离子和碘酸盐形式存在,这两种形态的转化取决于氧化还原条件。在还原环境下,碘离子较为稳定,而碘酸盐在氧化环境中形成。碘与土壤矿物、有机质发生吸附作用,影响其迁移能力。研究显示,碘与地下水中有有机质的相互作用是碘迁移的关键因素,尤其在有机质丰富的地下水中,碘与有机质形成稳定络合物,减缓迁移。此外,微生物的代谢活动也会通过促进碘的氧化还原反应,改变碘的形态和迁移路径。

通过对华北平原研究发现,华北平原潜水碘离子含量分布图显示出地下水中碘含量具有明显的区域差异。山前平原与中部及滨海平原区的碘含量差异显著。华北平原北部的北京平原、冀东平原(沿海地区除外)、河南平原以及华北平原西部的河北山前平原地下水中碘含量小于 0.1 mg/L,达到 I 类水标准。而河北平原中部的衡水、任丘、沧州、南宫周边地区,山东省以及天津市地下水中碘含量普遍高于 0.1 mg/L,其中大部分地区属于 IV 类水质,天津市部分地区及交界处河北廊坊的部分地区为 V 类水质,地下水中碘含量超标。所有监测点中地下水含碘的最大值为 4 mg/L,出现在天津市[11]-[13]。

这种分布差异的主要影响因素可能是地表径流条件。山前平原由于岩层透水性好,地形起伏较大,地下水直接接受降雨补给,径流条件良好,地下水中的碘含量相对较低。而在中部平原,地下水岩性以粘土、细砂为主,透水性较差,加之地势平缓地下水径流缓慢,蒸发作用强烈,导致地下水中碘含量相对较高。此外,中部及滨海平原区可能受到海洋碘通过大气输入的影响,以及河湖相地层组成且富含有机质、粘土矿物和铁铝氧化物的含水层有利于碘的富集,使得该区域碘含量较高[14]。

综上所述,华北平原地下水中碘含量的区域差异明显,山前平原与中部及滨海平原区的碘含量差异主要由地表径流条件、海洋碘输入以及含水层特性等因素共同作用所致。

3. 有机质对碘迁移转化的影响因素

3.1. 有机质的结构特征及化学性质

地下水中的有机质具有复杂的结构特征,主要由碳、氢、氧、氮、硫等元素组成,呈现出不同的官能团,如羧基、羟基、羰基等。这些官能团赋予有机质较强的配位能力和氧化还原活性,使其能够与金属

离子和其他污染物形成络合物。腐殖酸分子量大，呈现出较强的吸附性和络合能力，能够有效结合碘离子，抑制其迁移；而富里酸分子量较小，溶解度高，容易促进碘的迁移和扩散。此外，有机质的降解程度、分子量大小以及所处的环境 pH 值等也对其与碘的相互作用有显著影响[15]。研究表明，地下水中的有机质在弱酸性和中性条件下能够更好地与碘结合，形成稳定的络合物，这在我国南方酸性土壤地下水中表现尤为显著。在长江中游故道的研究中，通过傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)数据，依据 AI_{mod} (芳香指数)，H/C(氢碳比)将有机质划分为五类(见表 1)，其中高碘沉积物中有机质主要为高分子量有机质，如多环芳烃、多酚和高度不饱和化合物等。与高碘沉积物中水溶性有机质(WDOM)相比，高碘地下水中溶解性有机质(DOM)分子量更小，沉积物中的天然有机质是地下水中 DOM 的主要来源，进一步证实了高碘地下水的形成过程中高分子量有机质的降解作用。

Table 1. Classification of organic matter
表 1. 有机质分类

类型	多环芳烃	植物衍生多酚	酚类和高度不饱和脂肪族化合物	脂肪族化合物	饱和脂肪和碳水
依据	$AI_{mod} > 0.66$	$0.5 < AI_{mod} \leq 0.66$	$AI_{mod} \leq 0.50$ 且 $H/C < 1.5$	$1.5 \leq H/C \leq 2.0$	$H/C > 2.0$

3.2. 有机碘的来源

地下水中的有机碘一部分来源于含水层沉积物中原生有机碘的迁移释放。含水层沉积物中的原生有机碘具有特定的来源，主要是由地质历史时期的生物活动、有机质的分解和转化等过程所形成。在特定的地质环境下，这些原生有机碘被保存在沉积物中。随着地下水环境的变化，如水流运动、水化学条件的改变等，原生有机碘会发生迁移释放。迁移释放的机制较为复杂，涉及多种因素的相互作用。一方面，地下水的流动会对沉积物产生冲刷作用，促使原生有机碘从沉积物中解吸出来，进入地下水中。另一方面，水化学条件的变化，如酸碱度、氧化还原电位的改变等，也会影响原生有机碘的稳定性，使其从沉积物中释放出来。此外，微生物的活动也可能参与了原生有机碘的迁移释放过程，微生物可以通过代谢作用改变沉积物的化学环境，促进有机碘的释放。在还原条件下，碘酸盐与有机质发生反应，形成有机碘。还原条件是该过程发生的关键因素之一。在地下水中，当存在一定的还原物质时，如有机物、硫化物等，碘酸盐可以被还原为低价态的碘。同时，有机质在这个过程中起到了重要的作用。有机质中的一些活性基团，如酚羟基、不饱和双键等，可以与还原产生的活性碘结合，形成有机碘化合物。这个过程可以是生物介导的，也可以是非生物的。在生物介导的过程中，微生物可以利用碘酸盐作为电子受体，进行呼吸作用或发酵作用，同时将有机质作为电子供体，促进碘酸盐的还原和有机碘的形成。在非生物过程中，一些化学反应，如氧化还原反应、配位反应等，也可以导致碘酸盐的还原和有机碘的形成。

Pei 等人[16]研究了南中国沿海含水层浅层地下水中铵和碘化物的自然背景水平，发现有机碘和含碘矿物是导致地下水中碘化物浓度较高的两个主要来源。Qian 等人[17]研究了大同盆地地下水中碘的运移，发现天然有机物增强了碘在地下水中的运输，尤其受灌溉活动的影响。Wei 等人[18]研究了中国北江苏沿海平原含水层中碘的富集因素，而 Xue 等人[10]则研究了中长江流域冲积-湖泊含水层中铁氧化物-有机物复合物对碘的迁移的影响。综上所述，地下水中有有机碘的来源主要包括天然有机物、含碘矿物和灌溉活动等因素。这些研究为我们深入了解地下水中有有机碘的来源提供了重要的参考和数据支持。对于有机碘来源及迁移已有了深入研究，但有机碘与其他水化学元素的相互作用机理尚未明确。

3.3. 矿物结合态有机质的影响

在地下水中，铁氧化物对不同形态碘的吸附能力存在差异。其中，非结晶态铁氧化物由于其比表面

积大,对碘酸根离子(IO_3^-)的吸附能力是所有铁氧化物中最强的。例如,在长江中游沿岸地下水系统中,通过对典型高碘钻孔和低碘钻孔开展研究,发现沉积物中,铁氧化物对 IO_3^- 的吸附能力远远大于对碘离子(I^-)的吸附能力。非结晶态铁氧化物对 IO_3^- 的强吸附性,在碘的迁移转化过程中起着重要作用[19]。

高分子量有机质的降解和非结晶态铁氧化物的还原会导致沉积物中碘的释放。在长江中游沿岸地下水系统中,高分子量不饱和芳烃、多酚类有机质的降解促进了与其络合的非结晶态铁氧化物还原,这是控制沉积物中碘释放的主要过程。由于高分子量有机质被降解,非结晶态铁氧化物的结晶化过程受到的抑制作用减弱,部分高分子量有机质产生的低分子量有机质会被结晶态铁氧化物重新吸附。非结晶态铁氧化物由于其比表面积小,结合位点少,吸附能力有限,不利于吸附高分子量有机质和碘,还原过程依赖于低分子量有机质作为电子供体。

低分子量有机质在非结晶态铁氧化物还原过程中起着电子供体的作用。在长江中游沿岸地下水系统中,非结晶态铁氧化物的还原依赖于低分子量有机质作为电子供体。低分子量有机质的存在,促进了非结晶态铁氧化物的还原,从而导致沉积物中碘的释放。低分子量有机质在铁-碳耦合过程中对碘的活化起着重要的作用。

4. 结论与展望

4.1. 结论

1) 地下水中有有机质对碘迁移转化的影响机制较为复杂。有机质通过多种途径影响地下水中碘的迁移转化,包括提供有机碘来源、影响有机质分子特征和矿物结合态有机质的作用等。

2) 地下水中的有机碘一部分来源于含水层沉积物中原生有机碘的迁移释放,另一部分则是在还原条件下碘酸盐与有机质发生反应形成有机碘。同时,多酚和高度不饱和类有机化合物更易于与碘酸盐还原产生的活性碘结合形成有机碘,不同分子量有机质对碘的迁移转化也有着重要影响。

3) 矿物结合态有机质对无定形铁氧化物向结晶程度更强方向转化的抑制作用以及作为固相碘直接吸附无机碘或结合活性碘生成有机碘的过程,也对地下水中碘的迁移转化产生了影响。

4.2. 展望

1) 进一步深入研究不同地质条件下有机质对碘迁移转化的影响机制。通过扩大研究区域,对不同地质环境下的地下水系统进行全面分析,深入了解各类有机质在不同地质条件下的具体变化以及其对碘迁移转化的影响。利用先进的分析技术,如傅里叶变换离子回旋共振质谱等,对不同地质条件下的有机质进行更详细的分类和表征,以揭示其与碘迁移转化的关系。

2) 加强对实际地下水系统中有机质与铁氧化物耦合作用对碘活化的影响机制研究。开展更多的实验研究,深入探讨非结晶态铁氧化物与碘和高分子量有机质的关系,以及结晶态铁氧化物与低分子量有机质的相互作用。结合理论计算和模拟方法,建立更准确的模型来描述有机质与铁氧化物耦合作用对碘活化的影响机制。

3) 加大对土壤中有机碘的转化、挥发及其影响因素的研究力度。开展土壤中有机碘的转化和挥发实验,深入研究土壤中碘有机化的影响因素以及有机碘的挥发过程对地下水中碘的迁移转化的影响。建立土壤-地下水系统中有机碘的迁移转化模型,为全面理解地下水中有机质对碘迁移转化的影响提供更完整的理论支持。

参考文献

- [1] Xue, J., Deng, Y., Zhang, Y., Du, Y., Fu, Q., Xu, Y., *et al.* (2024) Hidden Role of Organic Matter in the Immobilization and Transformation of Iodine on Fe-Om Associations. *Environmental Science & Technology*, **58**, 9840-9849.

- <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c01135>
- [2] Xue, J., Deng, Y., Pi, K., Fu, Q., Du, Y., Xu, Y., *et al.* (2024) Enrichment of Geogenic Organoiodine Compounds in Alluvial-Lacustrine Aquifers: Molecular Constraints by Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, **58**, 5932-5941. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c07314>
 - [3] Duan, L., Wang, W., Sun, Y., Zhang, C. and Sun, Y. (2020) Hydrogeochemical Characteristics and Health Effects of Iodine in Groundwater in Wei River Basin. *Exposure and Health*, **12**, 369-383. <https://doi.org/10.1007/s12403-020-00348-7>
 - [4] Pérez-Lucas, G., El Aatik, A., Vela, N., Fenoll, J. and Navarro, S. (2020) Exogenous Organic Matter as Strategy to Reduce Pesticide Leaching through the Soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, **67**, 934-945. <https://doi.org/10.1080/03650340.2020.1768531>
 - [5] Wang, Z., Gao, Z., Wang, S., Liu, J., Li, W., Deng, Q., *et al.* (2021) Hydrochemistry Characters and Hydrochemical Processes under the Impact of Anthropogenic Activity in the Yiyuan City, Northern China. *Environmental Earth Sciences*, **80**, Article No. 60. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09361-0>
 - [6] Xia, X.L., Teng, Y.G., Zhai, Y.Z., Zheng, F.X. and Cao, X.Y. (2022) Influencing Factors and Mechanism by Which DOM in Groundwater Releases Fe from Sediment. *Chemosphere*, **300**, Article ID: 134524.
 - [7] Li, H.W., Ding, S.X., Song, W.C., Wang, X.Y., Ding, J.C. and Lu, J. (2022) The Degradation of Dissolved Organic Matter in Black and Odorous Water by Humic Substance-Mediated Fe(II)/Fe(III) Cycle under Redox Fluctuation. *Journal of Environmental Management*, **321**, Article ID: 115942.
 - [8] Fuge, R. (1988) Sources of Halogens in the Environment, Influences on Human and Animal Health. *Environmental Geochemistry and Health*, **10**, 51-61. <https://doi.org/10.1007/bf01758592>
 - [9] Muramatsu, Y. and Hans Wedepohl, K. (1998) The Distribution of Iodine in the Earth's Crust. *Chemical Geology*, **147**, 201-216. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(98\)00013-8](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(98)00013-8)
 - [10] 薛江凯, 邓娅敏, 杜尧, 等. 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[J]. 地球科学, 2021, 46(11): 4140-4149.
 - [11] Li, J., Zhou, H., Qian, K., Xie, X., Xue, X., Yang, Y., *et al.* (2017) Fluoride and Iodine Enrichment in Groundwater of North China Plain: Evidences from Speciation Analysis and Geochemical Modeling. *Science of The Total Environment*, **598**, 239-248. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.158>
 - [12] Xue, X., Li, J., Xie, X., Qian, K. and Wang, Y. (2019) Impacts of Sediment Compaction on Iodine Enrichment in Deep Aquifers of the North China Plain. *Water Research*, **159**, 480-489. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.036>
 - [13] Xue, X., Xie, X., Li, J., Wang, Y. and Wang, Y. (2022) The Mechanism of Iodine Enrichment in Groundwater from the North China Plain: Insight from Two Inland and Coastal Aquifer Sediment Boreholes. *Environmental Science and Pollution Research*, **29**, 49007-49028. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18078-x>
 - [14] 张二勇, 张福存, 钱永, 叶念军, 龚建师, 王雨山. 中国典型地区高碘地下水分布特征及启示[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 797-802.
 - [15] Zhu, C.J., Li, J.X. and Xie, X.J. (2021) Carbon and Sulfur Isotopic Features and Its Implications for Iodine Mobilization in Groundwater System at Datong Basin, Northern China. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, **46**, 4480-4480.
 - [16] Pain, A.J., Martin, J.B., Young, C.R., Valle-Levinson, A. and Mariño-Tapia, I. (2020) Carbon and Phosphorus Processing in a Carbonate Karst Aquifer and Delivery to the Coastal Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **269**, 484-495.
 - [17] Qian, K., Li, J., Chi, Z., Liu, W., Wang, Y. and Xie, X. (2020) Natural Organic Matter-Enhanced Transportation of Iodine in Groundwater in the Datong Basin: Impact of Irrigation Activities. *Science of the Total Environment*, **730**, Article ID: 138460. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138460>
 - [18] Wei, W.H., Nghiem, A., Ma, R., Sun, Z.Y., Gong, X.L., Zhou, A.G. and Prommer, H.N. (2021) Factors Controlling Iodine Enrichment in A Coastal Plain Aquifer in the North Jiangsu Yishusi Plain, China. *Journal of Contaminant Hydrology*, **243**, Article ID: 103894.
 - [19] Xue, J., Deng, Y., Luo, Y., Du, Y., Yang, Y., Cheng, Y., *et al.* (2022) Unraveling the Impact of Iron Oxides-Organic Matter Complexes on Iodine Mobilization in Alluvial-Lacustrine Aquifers from Central Yangtze River Basin. *Science of the Total Environment*, **814**, Article ID: 151930. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151930>