

介质 pH 对渗滤液中水溶性有机物荧光光谱特性的影响

赵越¹, 何小松^{1,2}, 席北斗³, 魏丹⁴, 魏自民^{1*}, 姜永海³, 李鸣晓¹, 杨天学¹

1. 东北农业大学生命科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150030
2. 北京师范大学环境学院, 北京 100875
3. 中国环境科学研究院水环境系统研究室, 北京 100012
4. 黑龙江省农业科学院土壤肥料研究所, 黑龙江 哈尔滨 150086

摘要 采用荧光分析方法, 对不同 pH 条件下 3 个填埋年限渗滤液中水溶性有机物(DOM)的荧光特性进行了研究。同步荧光光谱表明, 填埋 1 年及 10 年渗滤液 DOM 的同步荧光图中各峰的荧光强度 pH 4 时最强; 填埋 5 年渗滤液 DOM 在 pH 12 时荧光强度最强, 而 pH 4 时的荧光强度次之。渗滤液 DOM 三维荧光光谱表明, 填埋 1 及 5 年类蛋白峰强度在 pH 10 达到最大, 而填埋 10 年在 pH 8 荧光强度最强; 可见区类富里酸峰强度在 pH=10 达到最大值, 而紫外区类富里酸峰较强的荧光强度则分别在 pH 4 和 10 时; 与类富里酸物质相比, 类蛋白物质更容易受 pH 的影响。紫外区类富里酸荧光强度与可见区类富里酸荧光强度比值 $[r_{(A,C)}]$ 受 pH 的变化影响较大, 因此, 当比较不同来源 DOM 的 $r_{(A,C)}$ 值时, 应使其 pH 处于同一水平。

关键词 pH; 渗滤液; 水溶性有机物; 荧光光谱

中图分类号: X705 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)02-0382-05

引言

水溶性有机物(dissolved organic matter, DOM)是一类成分复杂的非均质混合物, 一般含有羧基、酚羟基、氨基等活性功能基团, 易与介质中的金属及疏水性有机污染物发生相互作用, 从而影响其在环境中的迁移转化、毒性和生物有效性等^[1-5]。由于 DOM 是通过其中的配位基团(主要是酸性官能团, 如羧基和酚羟基等)与污染物相互作用的, 而这些配位基团又容易受一些环境条件, 如 pH、离子强度等的影响, 因此当 pH 等环境条件改变时, 会对 DOM 与污染物的相互作用有一定的影响^[6-8], 故对不同 pH 条件下 DOM 中各种官能团的研究, 有助于了解 DOM 与污染物的相互作用。目前有关这方面的研究得到了人们的广泛关注, 但主要集中在 DOM 中复杂组分——腐殖质的结构特性随 pH 的变化研究上^[1, 9]。

研究表明^[10, 12], 垃圾渗滤液中的 DOM 成分复杂, 含有垃圾降解产生的简单化合物和填埋过程中形成的复杂腐殖质类物质, 易与土壤等介质中的污染物发生相互作用, 但垃圾填埋年限不同, 产生渗滤液 DOM 物质组成不同, pH 对其分

子构型及各种官能团的影响可能不同。然而, 目前国内外对于这一方面的研究却鲜有报道。我国南北方土壤酸碱性差别较大, 南方酸性土壤 pH 可达 4, 而北方碱性土壤 pH 却达 10, 当填埋场渗滤液流经这些土壤时, 会对渗滤液 DOM 分子构型及它们与土壤中污染物的相互作用产生一定的影响。然而, 目前人们对其了解还不完全清晰。基于此, 本研究采用同步荧光光谱和三维荧光光谱技术, 研究了不同 pH 条件下 3 个填埋年限渗滤液 DOM 的荧光特性, 借此了解不同 pH 条件下 DOM 内分子构型及各种官能团的变化情况, 为进一步解析渗滤液 DOM 与不同土壤环境中污染物的相互作用过程提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

生活垃圾填埋初期(约 1 年)、中期(约 5 年)、后期(约 10 年)的渗滤液, 取自北京某填埋场, 依次编号为 1a, 5a, 10a。

1.2 渗滤液 DOM 的提取

取一定体积的新鲜渗滤液, 在 4 °C, 12 000 r · min⁻¹ 条件下离心 20 min, 上清液过 0.45 μm 的滤膜, 滤液中的有机

收稿日期: 2009-02-22, 修订日期: 2009-05-26

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2005CB724203), 黑龙江省自然科学基金项目(C200901)和国家科技支撑计划项目(2006BAC06B04)资助

作者简介: 赵越, 女, 1970 年生, 东北农业大学生命科学学院副教授 e-mail: yuezhao_2005@163.com

* 通讯联系人 e-mail: weizm691120@163.com

物即为 DOM。

1.3 不同 pH 的 DOM 溶液制备

预先配制浓度为 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的渗滤液 DOM 母液, 然后分别移取 20 mL 至 6 个 50 mL 的锥形瓶, 使用 2 种浓度 (0.1 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 HClO_4 和 NaOH 溶液调各样品 pH 在 2~12 范围内(间隔单位为 2), 加入的酸碱试剂总量不超过 $100 \mu\text{mol}$, 所以可以忽略浓度稀释效应。

1.4 荧光光谱测定

荧光光谱测定仪器为 Perkin Elmer Luminescence Spectrometer LS50B。该仪器的主要性能参数如下: 激发光源: 150 W 氙弧灯, PMT 电压: 700 V, 信噪比 > 110 ; 带通 (Bandpass): $E_x = 10 \text{ nm}$; $E_m = 10 \text{ nm}$, 响应时间: 自动; 扫描光谱进行仪器自动校正。各荧光光谱的扫描参数: 同步扫描光谱: 波长范围为 $E_{ex} = 310 \sim 500 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = E_{em} - E_{ex} = 18 \text{ nm}$, 扫描速度为 $200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 三维荧光光谱: 扫描激发光谱波长 $E_{ex} = 200 \sim 450 \text{ nm}$, 发射光谱波长 $E_{em} = 300 \sim 550 \text{ nm}$, 扫描速度 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 pH 对不同填埋年限渗滤液 DOM 同步荧光光谱的影响

相对于传统的荧光发射光谱和激发光谱, 同步荧光光谱能给出更多结构和官能团的信息, 它表示的是 DOM 分子中几种不同类型荧光基团的集合体。图 1 为不同 pH 条件下 3

个填埋年限渗滤液 DOM 的同步荧光光谱, 填埋 1 及 10 年渗滤液 DOM 都在 pH 4 时荧光强度最大, 而填埋 5 年渗滤液 DOM 最大荧光强度值出现在 pH 12 时, pH 4 时其荧光峰的荧光强度次之。Perdue 等^[13]认为, DOM 溶液中一般含有大量的羧基官能团, 而羧基的 pK_a 在 3~6 之间, 当溶液的酸性增强, pH 由 6 降至 3 时, 羧基质子化加强, DOM 内大分子的构型出现伸展, 荧光基团暴露在溶液中, 致使荧光强度增强。图 1 表明, 不同年限渗滤液 DOM 在 pH 4 时溶液中羧基的质子化程度达到最大, 出现了大的荧光强度。而当溶液中的 pH 进一步增大时, 分子间和分子内的氢键作用增强, 荧光有机分子聚集, 引起荧光猝灭, 致使大部分渗滤液 DOM 在 pH 2 时荧光强度降至最低。

除了上述共同的荧光特征外, 由于各填埋年限渗滤液 DOM 的物质组成不同, 其同步荧光光谱随 pH 的变化还具有各自的特性, 主要表现在: 填埋 1 年渗滤液 DOM 在 pH 4~12 范围内随着 pH 的增大其荧光强度不断降低, 表明在该 pH 范围内该年限渗滤液 DOM 中的一部分荧光基团随着 pH 的增大其聚合程度增大; 填埋 5 年渗滤液 DOM 最大荧光强度出现在 pH 12, 并且在该 pH 值下的荧光强度远远大于其他 pH 条件下, Pan 等认为, 高碱性 pH 条件下, 低的电势导致 DOM 分子内及分子间排斥, 大量荧光基团暴露在溶液中而使 DOM 荧光强度增强; 填埋 10 年渗滤液 DOM 在 $\text{pH} > 2$ 时, 其荧光强度随 pH 变化较小, 表明该年限渗滤液 DOM 中的一部分荧光基团随 pH 的变化其构型改变不大。

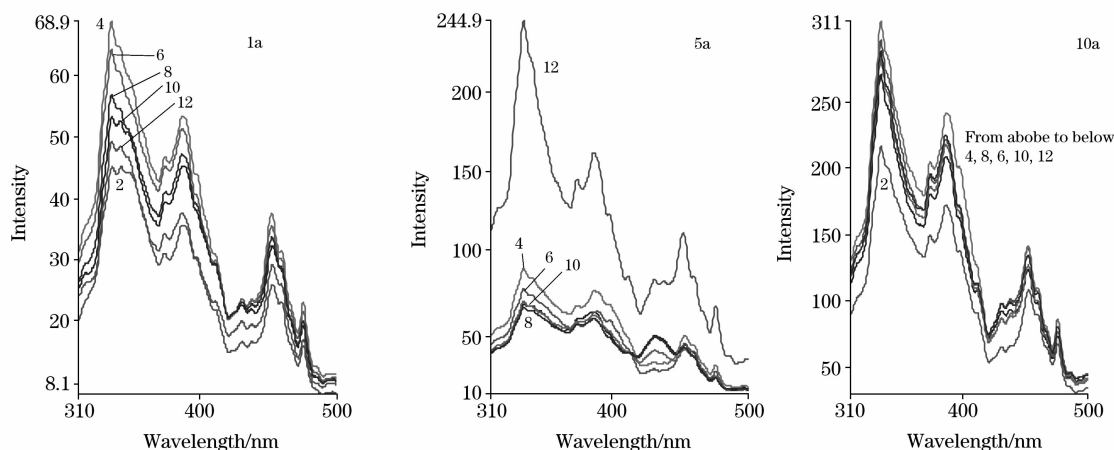


Fig. 1 Influence of pH on fluorescence synchronous spectra of DOM of landfill leachate at different landfill years

2.2 pH 对不同填埋年限渗滤液 DOM 三维荧光光谱的影响

与同步荧光光谱相比, 三维荧光光谱最大的特点是可以将 DOM 中各种类型的荧光峰全部表征出来。在 3 个不同填埋年限渗滤液 DOM 众多的图谱中, 选用 pH 2 与 10 时的三维荧光光谱图作为代表进行分析(图 2), 其中各个荧光峰的所属类型如下: 荧光峰 B 和 D 分别为高、低激发波长下的类蛋白荧光, 它们与蛋白质中的芳环氨基酸有关^[14]; 荧光峰 A 和 C 分别为紫外区类富里酸荧光和可见区类富里酸荧光, 它们与腐殖质中的羰基和羧基等有关^[14, 15]。

图 3 是 3 个年限渗滤液 DOM 各个荧光峰强度随 pH 的变化曲线图。该图显示, 随着 pH 的增大, 各个年限渗滤液

DOM 的类蛋白峰荧光强度都在不断上升, 并且这种上升可分为两段, 在 $\text{pH} \leq 6$ 时急剧上升, 而在 $\text{pH} \geq 6$ 时则缓慢增强, 填埋 1 年和 5 年渗滤液 DOM 类蛋白峰荧光强度在 pH 10 时达到最大值, 而填埋 10 年渗滤液 DOM 类蛋白峰荧光强度在 pH 8 达到最大, 这与梅毅^[1]等的发现一致。该现象表明, 随着 pH 的增大, 溶液酸度减弱, 类蛋白质分子间和分子内的氢键作用减弱, 再加上大量阴离子与酚类官能团的排斥作用, 导致类蛋白质分子伸展, 致使大量的荧光基团裸露在溶液中, 引起荧光强度增加, 随后的荧光强度的下降可能与溶液中酚羟基的解离 pH 范围有关^[1, 13]。

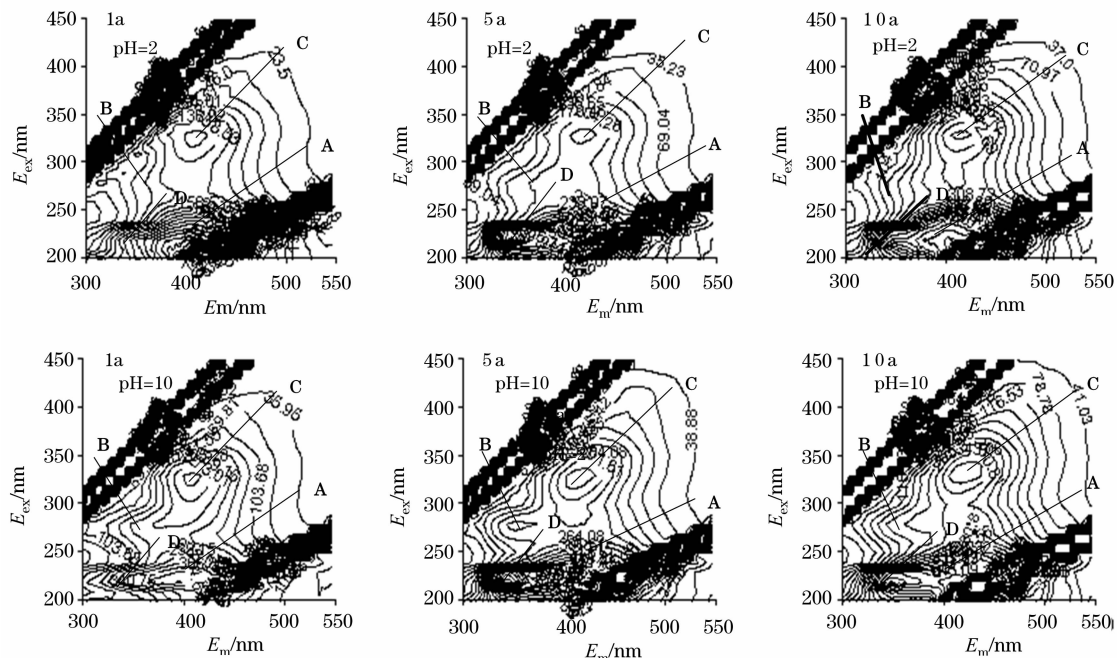


Fig. 2 Influence of pH on the three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy of DOM of landfill leachate at different landfill years

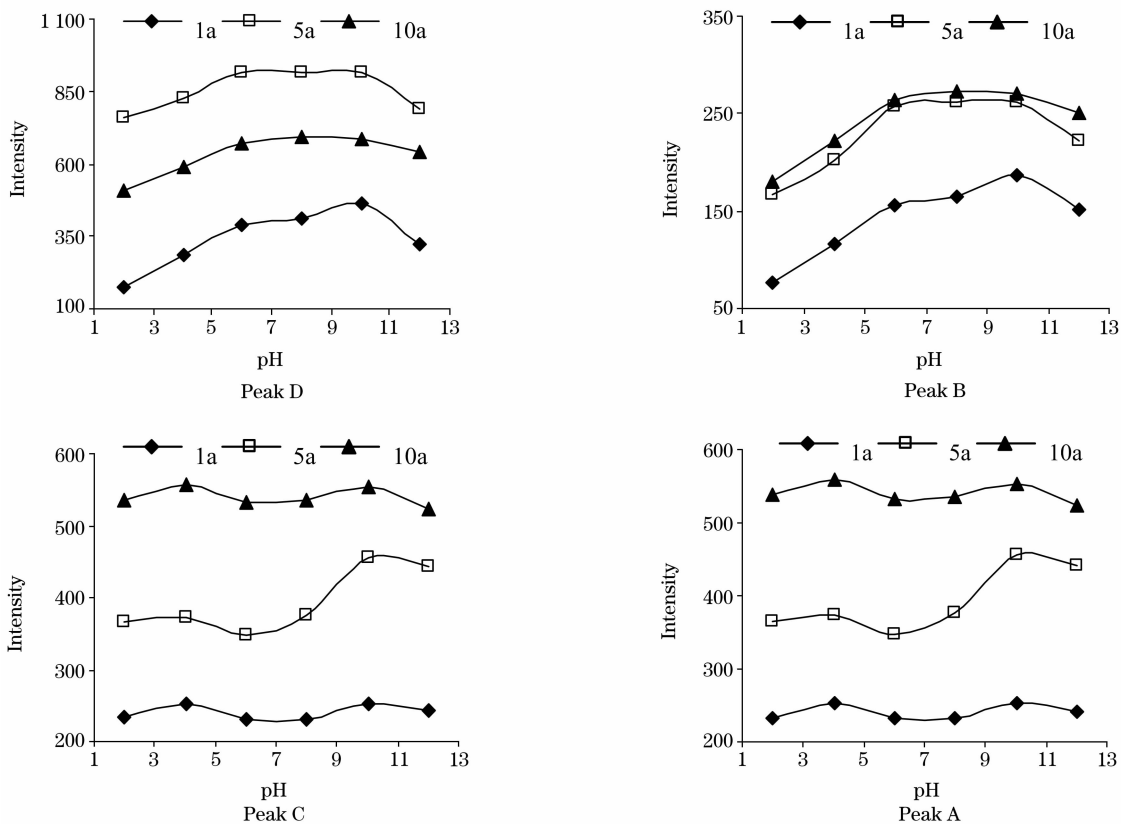


Fig. 3 Influence of pH on the intensity of each peak

与类蛋白峰相似，3 个年限渗滤液 DOM 可见区类富里酸峰的强度也随 pH 的增大不断上升，至 pH 10 达到最大荧

光强度，但 3 个年限渗滤液 DOM 的紫外区类富里酸峰的荧光强度与 pH 的变化关系曲线均出现了 2 个峰，一个出现在

pH 4 时, 另一个出现在 pH 10 时。以往的研究表明^[1, 9, 13], DOM 的荧光强度随着 pH 值变化与有机大分子结构中的酸性基团(如羧基和酚羟基)以及自身的分子构型随着 pH 的改变有关, 羧基和酚羟基的 pK_a 分别在 3~6 和 9~11 之间, 当 pH 从 6 降到 3 时, 由于羧基的解离 DOM 内大分子的构型出现伸展, 荧光基团暴露在溶液中, 至 pH 4 时出现最大荧光峰, 这与同步荧光光谱得出的结论一致; 当 pH 从 9 升到 11 时, 由于酚羟基的解离和大量阴离子的排斥作用导致 DOM 分子伸展, 也致使大量的荧光基团裸露在溶液中, 荧光强度增加, 在 pH 10 时达到最大荧光强度。图 3 还表明, 当 pH 在 6~8 范围内变化时, 填埋 1 年及 10 年渗滤液 DOM 的两个类富里酸峰随 pH 变化很小, 已有的研究表明^[13], β -一二羧基化合物、烯醇、以及无机基底的表面点位等的 pK_a 在 6~9 之间。当 pH 在由 6 变到 8 时, 溶液中主要是这些官能团在发生解离, 而它们的解离一般很小, 对 DOM 分子构型改变不大, 故荧光强度也就变化很小。

图 1 表明, 大部分荧光峰在 pH 2 时荧光强度最低, 而图 3 显示, 在三维荧光光谱中, 大部分荧光峰在 pH 10 时荧光强度最高, 因此, 本研究拟对这 2 个 pH 条件下的三维荧光光谱中各荧光峰峰型进行探讨。图 2 表明, 在这两个不同的 pH 条件下, 类富里酸峰峰型改变较小, 而类蛋白峰特别是荧光峰 B 的峰型改变较大, 而各荧光峰峰型的改变又与其组成的荧光基团的变化有关, 故上述实验结果表明, 与类富里酸物质相比, 类蛋白物质的构型更容易受 pH 影响, 这可能与类富里酸物质结构复杂, 具有较强的酸碱缓冲能力有关。

2.3 pH 对 $r_{(A,C)}$ 的影响

紫外区类富里酸荧光强度与可见区类富里酸荧光强度比值 $r_{(A,C)} = (I_A/I_C)$ 是一个有机质结构和成熟度的指标^[16, 17]。本研究考察了 3 个不同填埋年限渗滤液 DOM 的 $r_{(A,C)}$ 与 pH 的变化关系(见图 4), 结果显示, 填埋 1, 5, 10 三个年限渗滤液 DOM 的 $r_{(A,C)}$ 值分别在 1.22~1.35, 1.25~1.53 及 1.24~1.49 间, 在 $pH \leq 6$ 时均随 pH 的增大呈下降趋势, 但当 $pH \geq 6$ 时, 填埋 1 年渗滤液 DOM 的 $r_{(A,C)}$ 随

pH 的增大呈上升趋势, 而其他填埋年限的 $r_{(A,C)}$ 值随 pH 也有较小的变化。上述现象表明, $r_{(A,C)}$ 值依赖于 pH, 若要比较不同来源 DOM 的 $r_{(A,C)}$ 值, 必须在相同的 pH 条件下才能进行。

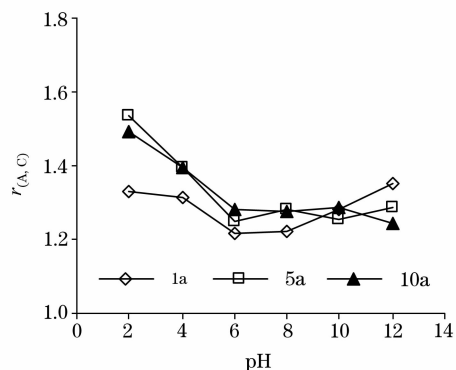


Fig. 4 Influence of pH on the $r_{(A,C)}$ value

3 结 论

(1) 同步荧光光谱表明, 各填埋年限渗滤液 DOM 随 pH 的变化趋势具有如下共性: 填埋 1 及 10 年渗滤液 DOM 的同步荧光峰值出现在 pH 4 时, 而填埋 5 年渗滤液 DOM 在 pH 12 时最大, pH 4 时大部分同步荧光峰荧光强度次之。

(2) 三维荧光光谱表明, 在一定范围内, 各填埋年限渗滤液 DOM 类蛋白峰、类富里酸峰荧光强度随着 pH 的增大不断增强, 其中填埋 1 年、5 年渗滤液 DOM 的类蛋白峰荧光强度在 pH 10 时达到最大, 填埋 10 年则在 pH 8 达到最大; 不同年限渗滤液可见区类富里酸峰强度在 pH 10 达到最大值, 而紫外区类富里酸荧光强度分别在 pH 4 和 pH 10 时出现最大峰值; 与类富里酸物质相比, 类蛋白物质的结构更容易受 pH 影响。

(3) pH 对 $r_{(A,C)}$ 的影响表明, $r_{(A,C)}$ 值依赖于 pH, 若要比较不同来源 DOM 的 $r_{(A,C)}$ 值, 应考虑在相同的 pH 条件下进行。

参 考 文 献

- [1] MEI Yi, WU Feng-chang, WANG Li-ying, et al(梅毅, 吴丰昌, 王立英, 等). *Geochimica(地球化学)*, 2008, 37(2): 165.
- [2] Lu X Q, Jaffe R. *Water Research*, 2001, 35(7): 1793.
- [3] Lu Y, Allen H E. *Water Research*, 2002, 36(20): 5083.
- [4] Hsu H, Sedlak D L. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37: 2743.
- [5] Haitzer M, Aiken G R, Ryan J N. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37: 2436.
- [6] Sarr R A, Weber J H. *Analytical Chemistry*, 1980, 52(13): 2095.
- [7] Kukkonen J, Oikari A. *Water Research*, 1991, 25(4): 455.
- [8] Schlautman M A, Morgan J J. *Environmental Science & Technology*, 1993, 25(7): 961.
- [9] FU Ping-qing, LIU Cong-qiang, YIN Zuo-ying, et al(傅平青, 刘丛强, 尹祚莹, 等). *Geochimica(地球化学)*, 2004, 33(3): 301.
- [10] Baker A, Curry M. *Water Research*, 2004, 38(10): 2605.
- [11] Le Coupannec F, Morin D, Sire O, et al. *Environ. Technol.*, 2000, 21: 515.
- [12] ZHANG Jun-zheng, YANG Qian, XI Bei-dou, et al(张军政, 杨谦, 席北斗, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2008, 28(11): 2583.
- [13] Perdue E M. *Humic Substances in Soil Sediment and Water*. New York: Wiley, 1985. 493.

- [14] Coble P G. *Marine Chemistry*, 1996, 51(4): 3256.
[15] Wu F C, Tanoue E. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(18): 3646.
[16] Patel-Sorrentino N, Mounier S, Benaim J Y. *Water Research*, 2002, 36(10): 2571.
[17] De Souza Sierra M M, Donard O F X, Lamotte M, et al. *Marine Chemistry*, 1994, 47(2): 127.

Effect of pH on the Fluorescence Characteristic of Dissolved Organic Matter in Landfill Leachate

ZHAO Yue¹, HE Xiao-song^{1,2}, XI Bei-dou³, WEI Dan⁴, WEI Zi-min^{1*}, JIANG Yong-hai³, LI Ming-xiao¹, YANG Tian-xue¹

1. College of Life Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China
2. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
3. Laboratory of Aquatic Environmental System Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China
4. Institute of Soil and Fertilizer Research, Heilongjiang Academy of Agriculture Sciences, Harbin 150086, China

Abstract Due to its high sensitivity, good selectivity and nondestructivity nature, fluorescence technique is suitable to the study of DOM. In the present study, fluorescence characteristics of dissolved organic matter (DOM) from three different ages of landfill leachate (1a, 5a, 10a) under different pH value were investigated. The fluorescence synchronous scan spectroscopy showed that, in addition to the characteristic each age of landfill leachate owned separately, DOM from three ages of landfill leachate shared some common characteristics with the change in pH as follows: the fluorescence peaks of DOM exhibited in synchronous scan spectroscopy from 1 and 5-year-old leachate showed the maximum fluorescence intensity at pH 5, while that of DOM from 10-year-old landfill leachate appeared at pH 12, and the fluorescence intensity of most fluorescence peaks of DOM from 10-year-old landfill leachate exhibited in synchronous scan spectroscopy at pH 4 ranked second. The three-dimensional fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy (3DEEM) suggested that the fluorescence intensity of the protein-like peaks of DOM from all three ages of landfill leachate increased with pH value increasing, and the maximum fluorescence occurred at pH 10, while that of DOM from 10-year-old appeared at pH 8; the fluorescence intensity of the visible fulvic-like peaks of DOM from all three ages of landfill leachate was enhanced with pH increasing, and exhibited the maximum fluorescence intensity at pH 10, while the relation curve between the fluorescence intensity of the UV fulvic-like and pH value of DOM from all three year ages of landfill leachate exhibited two peaks, one occurred at pH 4, and the other appeared at pH 10. 3 DEEM also indicated that compared to the fulvic-like matter, the protein-like matter was more easily influenced by pH value. The relation between the $r_{(A,C)}$ value and pH value suggested that the former relied on the latter. If we would compare the $r_{(A,C)}$ values of DOM originating differently, the authors should compare each other under the same pH value.

Keywords pH; Leachate; Dissolved organic matter; Fluorescence spectrum

(Received Feb. 22, 2009; accepted May 26, 2009)

* Corresponding author