

垃圾渗滤液水溶性有机物荧光光谱特性研究

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

1. 中国环境科学研究院城市系统工程研究室, 北京 100012

2. 东北农业大学生命科学院, 黑龙江 哈尔滨 150030

摘要 选取不同填埋年限的垃圾渗滤液样品, 利用荧光检测技术, 分析了渗滤液水溶性有机物(DOM)组成变化。DOM 荧光同步扫描光谱表明, 在填埋的 0~5 年, 结构简单的化合物在较短波长(335, 385 nm)的特征峰荧光强度急剧降低, 而在 5~10 年的降低幅度较小。DOM 三维荧光光谱显示, 填埋 0 年, 垃圾渗滤液 DOM 产生 2 个类蛋白荧光峰($E_x/E_m = 270\text{ nm}/355.5\text{ nm}$ 和 $E_x/E_m = 220\text{ nm}/350\text{ nm}$); 而填埋 5 年后, 类蛋白荧光峰消失, 形成 2 个分子结构复杂的类富里酸荧光峰($E_x/E_m = 330\text{ nm}/412.5\text{ nm}$ 和 $E_x/E_m = 250\text{ nm}/416.5\text{ nm}$), 表明 DOM 分子中简单化合物减少, 缩合度高的化合物增加。而后随着填埋时间的推移, DOM 成分相对稳定, 以富里酸类物质为主, 但其数量及芳构化程度则呈增加的趋势。以上结果证实, 随着填埋年限的增加, DOM 分子呈复杂化趋势。

关键词 填埋渗滤液; 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(2008)11-2605-04

引言

垃圾渗滤液是含有多种污染物的高浓度有机废物。污染物种类繁多, 浓度较高, 其主要成分随着填埋年限的变化而变化。水溶性有机物(dissolved organic matter, DOM)是渗滤液中十分活跃的成分之一, 当渗滤液进入介质后, DOM 对介质中有机及无机污染物在环境中的迁移均会产生重要影响。因此, 利用波谱扫描手段对填埋不同时期渗滤液 DOM 组成、性质进行分析, 从物质结构的角度了解 DOM 的转化过程, 对防止渗滤液二次污染及其在介质中形成的复合污染具有重要意义。目前, 对于不同来源的 DOM 的研究, 应用较多的是红外光谱法与¹³C核磁共振法^[1-5], 但对渗滤液 DOM 的荧光光谱特性、特别是不同年限的渗滤液 DOM 的三维荧光光谱(3DEEM)特征的研究却报道较少。相对于红外光谱、核磁共振、GC-MS 等其他方法研究 DOM, 3DEEM 具有高灵敏度、高选择性、高信息量、且不破坏样品结构等优点^[6]。目前, 3DEEM 技术已被广泛地应用于水体 DOM 及不同来源的腐殖酸类物质的定性或定量的研究^[7-13], 其研究成果也为填埋过程中 DOM 的 3DEEM 荧光光谱的表征提供

了依据。本文利用 3DEEM 技术, 对不同填埋年限的垃圾渗滤液进行分析, 阐明 DOM 主要成分的转化过程, 以期为填埋场渗滤液的过程控制、渗滤液进入介质中形成复合污染的预防提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

生活垃圾填埋 0 年、5 年、10 年的渗滤液, 取自北京阿苏卫填埋场。

1.2 渗滤液 DOM 提取

取一定体积的新鲜渗滤液, 在 4℃, 12 000 r·min⁻¹ 下离心 20 min, 上清液过 0.45 μm 的滤膜, 滤液中的有机物即为 DOM, 然后冰冻干燥备用。

1.3 荧光光谱测定

荧光光谱测定采用仪器为 Perkin Elmer Luminescence Spectrometer LS50B。激发光源为 150 W 氙弧灯, PMT 电压 700 V, 信噪比 > 110, 带通(Bandpass) E_x 和 $E_m = 10\text{ nm}$, 响应时间为自动, 扫描速度 1 200 nm·min⁻¹, 扫描光谱进行仪器自动校正。荧光同步扫描光谱激发光谱波长(E_x) 300~

收稿日期: 2007-08-06, 修订日期: 2007-11-16

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”项目(2005CB724203), 国家科技支撑计划课题项目(2006BAC06B04)和哈尔滨市基金项目(2005AFXJ043)资助

作者简介: 席北斗, 1969 年生, 中国环境科学研究院副研究员 e-mail: xibeidou@263.net

*通讯联系人 e-mail: weizm691120@163.com

600 nm, $\Delta\lambda = \lambda_{\text{发射}} - \lambda_{\text{激发}} = 18$ nm。三维荧光光谱测定激发波长 (Ex) 220 ~ 400 nm, 发射波长 (Em) 250 ~ 500 nm。

2 结果与讨论

2.1 DOM 同步扫描光谱

与荧光发射光谱和激发光谱相比, 对于来源不同的样品, 荧光同步扫描光谱更能获得较清晰的图谱。图 1(a) 为生活垃圾填埋 0, 5, 10 年渗滤液 DOM 的同步扫描荧光光谱。0 年 DOM 分别在 335 和 455 nm 附近各有 1 个较强的荧光峰, 385 nm 附近有 1 个中等强度峰, 另外还有一些小的肩峰。在填埋 0 ~ 5 年后, DOM 在 335, 385, 455 nm 等处特征峰的荧光强度急剧降低, 尤其是在较短波长 335 和 385 nm 处降低幅度最大。这可能是由于在填埋初期, DOM 成分中存在着结构较简单的、增强分子荧光强度的取代基 $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ 等, 随着填埋年限的延长, 这些取代基被较为复杂的、能使荧光强度减弱的取代基 $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$ 等所代替, 使分子结构复杂化, 荧光强度降低。填埋年限 5 和 10 年渗滤液 DOM 同步扫描荧光图谱基本类似, 特征峰相对荧光强度有所差异。为便于比较, 对 5 年和 10 年渗滤液 DOM 同步扫描荧光光谱进行了放大处理图 1(b)。与填埋 5 年比较, 填埋 10 年渗滤液 DOM 同样在 335, 385, 455 nm 也呈现出一定的减弱趋势, 在较短波长降低幅度较大, 但与填埋初期比较, 其幅度相对较小。以往的研究表明^[14], 特征峰在较短波长范围、具有较高的荧光强度主要是由较简单的分子结构、较低

分子量较大, 复杂化程度较高的有机物质形成。因此, 随着填埋年限的增加, 渗滤液 DOM 中分子量较小、结构简单的物质呈降低的趋势, 尤其在填埋的前几年降低幅度最大, 随后趋势缓慢。

2.2 DOM 的三维荧光光谱特征

根据研究报道, 可将不同波长下的 DOM 荧光峰进行定性表征^[15-17], 其中类富里酸荧光峰有两个区域, 分别为紫外区类富里酸荧光峰 (Ex/Em = 235 ~ 255 nm/410 ~ 450 nm) 及可见区类富里酸荧光峰 (Ex/Em = 310 ~ 330 nm/410 ~ 450 nm), 类富里酸荧光可能与腐殖质结构中的羰基和羧基有关。对于类蛋白荧光峰, 一般认为波长 Ex/Em = 270 ~ 290 nm/320 ~ 350 nm 属于类色氨酸荧光 (Tryptophan-like), 波长 Ex/Em = 270 ~ 290 nm/300 ~ 320 nm 属于类酪氨酸荧光 (Tyrosine-like), 这两处荧光峰的产生与 DOM 中的芳环氨基酸结构有关。另外在一些 DOM 三维荧光光谱中, Ex/Em = 220 ~ 240 nm/300 ~ 350 nm 和 Ex/Em = 220 ~ 240 nm/280 ~ 300 nm 也被认为与微生物降解产生的类蛋白质物质有关^[18]。

图 2(a) 为生活垃圾填埋 0 年渗滤液 DOM 的三维荧光图谱。DOM 分别在 Ex/Em = 270 nm/355.5 nm (Peak a) 和 Ex/Em = 220 nm/350 nm (Peak b) 各形成 1 个特征峰, 并且荧光强度较高。根据 DOM 三维荧光图谱的分类表征, Peak a 属于类色氨酸荧光, Peak b 应属于微生物降解产生的类蛋白荧光。填埋初期的三维荧光图谱表明 DOM 中主要成分为类蛋白质化合物, 结构比较简单, 这与荧光同步扫描光谱分析结果一致。

图 2(b) 和 (c) 分别为填埋 5 年、10 年渗滤液 DOM 三维荧光图谱。随着填埋年限的延长, 渗滤液 DOM 三维荧光图谱发生了显著的变化, 填埋 0 年渗滤液 (Peak a) 和 (Peak b) 两个类蛋白荧光峰消失; 同时形成 2 个新的荧光峰。5 年填埋渗滤液 DOM 的 2 个荧光峰为 Ex/Em = 330 nm/412.5 nm (Peak c) 和 Ex/Em = 250 nm/416.5 nm (Peak d); 10 年填埋渗滤液 DOM 的 2 个荧光峰分别为 Ex/Em = 330 nm/410 nm (Peak e) 和 Ex/Em = 250 nm/427.5 nm (Peak f)。对 DOM 三维荧光图谱类别分析表明, Peak c 和 e, Peak d 和 f 分别属于可见区及紫外区类富里酸荧光。可见, 填埋 5 年和 10 年后渗滤液 DOM 中有机成分发生显著变化, 由填埋初期的简单的类蛋白类物质逐渐转变为结构较为复杂的富里酸类物质。由图 2(b) 和 (c) 可以看出, 生活垃圾填埋 5 年和 10 年渗滤液 DOM 三维荧光图谱基本一致, 表明生活垃圾填埋 5 ~ 10 年间渗滤液 DOM 成分基本类似, 即以类富里酸物质为主。但特征峰的荧光强度及其对应波长的某些差异又说明在不同填埋年限条件下, 渗滤液 DOM 中类富里酸物质的数量及其复杂化程度存在一定的区别。与填埋 5 年相比, 填埋 10 年渗滤液 DOM 的 Peak f 荧光峰的发射波长 (Em) 明显发生红移, 由 416.5 nm 移至 427.5 nm, 这种红移现象可解释为 DOM 分子共轭效应增加, 分子缩合度增强。同时紫外、可见区域内类富里酸荧光强度明显高于 5 年渗滤液, 表明填埋 10 年渗滤液 DOM 中类富里酸成分芳构化程度明显高于填埋 5 年。富里酸、胡敏酸是腐殖酸类物质的重要组成部分, 与胡敏酸比较, 富里酸具有较小的分子量、较低的芳构化程度及

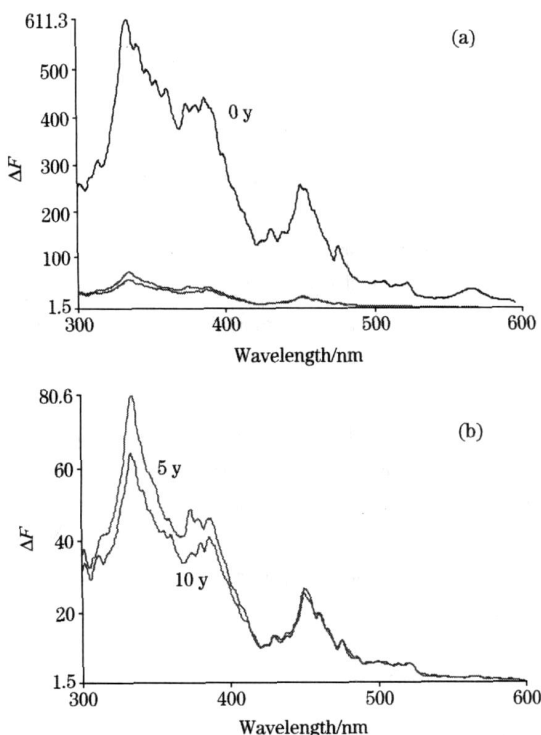


Fig 1 Fluorescence synchronous-scan spectra of DOM of landfill leachate in different landfill years

(a): in 0, 5, 10 years; (b): in 5, 10 years

相对简单的分子结构, 这些特点也决定了富里酸类物质对介质中有机无机污染物在环境中的迁移具有十分重要的影响。因此, 为预防复合污染, 对于生活垃圾填埋场, 尤其是填埋

年限较长的填埋场的渗滤液防渗控制措施应给予高度的重视。

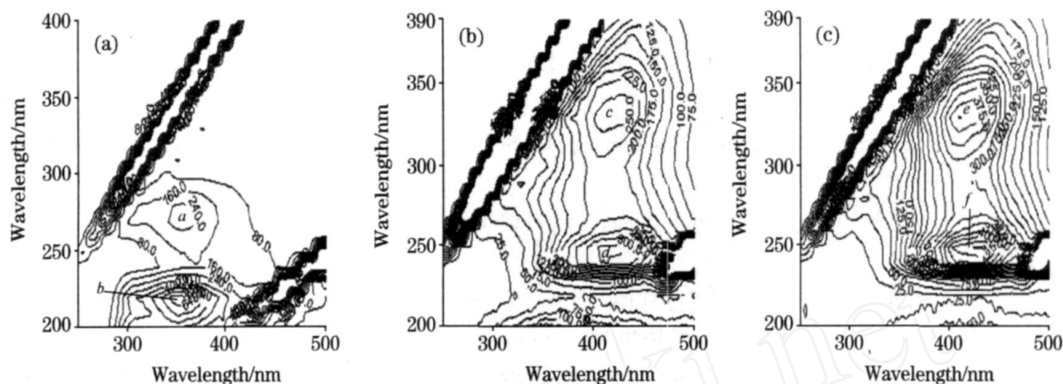


Fig 2 DOM 3DEEM of landfill leachate in different landfill years

(a) : 0 years; (b) : 5 years; (c) : 10 years

3 结 论

通过对生活垃圾不同填埋年限渗滤液 DOM 荧光光谱特性分析表明, 在填埋最初几年内, DOM 的主要成分发生了

显著的变化, 由简单的类蛋白质物质转化为类富里酸类物质。而后随着填埋年限的延长, DOM 成分相对稳定, 以富里酸类物质为主, 但其数量及复杂化程度随着时间推移而呈增加的趋势。

参 考 文 献

- [1] Coble P G, Green S A, Blough N V, et al. Nature, 1990, 348: 432.
- [2] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. Limnology and Oceanography, 2001, 46: 38.
- [3] Chefetz B, Hatcher P G, Hadar Y, et al. Soil Sci. Soc. Am. J., 1998, 62: 236.
- [4] Guo M, Chorover J. Soil Sci., 2003, 168: 108.
- [5] WEI Zi-min, XI Bei-dou, ZHAO Yue, et al(魏自民, 席北斗, 赵越, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(4): 735.
- [6] FU Ping-qing, LIU Cong-qiang, WU Feng-chang(傅平青, 刘丛强, 吴丰昌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 2024.
- [7] Baker A. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(7): 1377.
- [8] Wolfe A P, Kausal S S, Fulton J R. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(15): 3217.
- [9] OU YANG Er-ming, ZHANG Xi-hui, WANG Wei(欧阳二明, 张锡辉, 王伟). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(7): 1373.
- [10] Liu R, Lead J R, Baker A. Chemosphere, 2007, 68(7): 1304.
- [11] Giovanela M, Parlanti E, Soriano-Sierra E J, et al. Chemosphere, 2005, 58(6): 715.
- [12] Westerhoff P, Chen W, Esparza M. Journal of Environmental Quality, 2001, 30: 2037.
- [13] Provenzano M R, Gigliotti G, Cilenti A, et al. Compost Science & Utilization, 2006, 14(3): 191.
- [14] Senesi N, Miano T M, Provenzano M R, et al. Soil Sci., 1991, 152: 259.
- [15] Leenheer J A, Croue J P. Environ. Sci. Technol., 2003, 37(1): 19.
- [16] Coble P G. Marine Chemistry, 1996, 51(4): 325.
- [17] Baker A. Environ. Sci. Technol., 2001, 35(5): 948.
- [18] Chen W, Westerhoff P, Leenheer, J A, et al. Environ. Sci. Technol., 2003, 37(24): 5701.

Study on Fluorescence Characteristic of Dissolved Organic Matter from Municipal Solid Waste Landfill Leachate

XI Bei-dou¹, WEI Zi-min^{1,2,*}, ZHAO Yue², LI Ming-xiao², LIU Hong-liang², JIANG Yong-hai¹, HE Xiao-song², YANG Tian-xue²

1. Laboratory of Urban Environmental System Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China

2. College of Life Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

Abstract In the present study, the samples of leachate of 0, 5, 10-years-old landfill were respectively taken from landfill plant, the dissolved organic matter (DOM) was extracted from landfill leachate, and the fluorescence spectra of DOM were determined. The fluorescence synchronous scan spectra of DOM in 0-year-old leachate exhibited a primary peak at 335 nm, a secondary peak at 455 nm, and a shoulder peak at 385 nm. While the fluorescence intensities of DOM at different peaks were decreased for 5-year-old leachate, especially those of the peaks at shorter wavelengths (335 and 385 nm) which may be ascribed that the simpler structural components were decreased sharply. Compared with 5-year-old leachate, the fluorescence intensity of DOM in 10-year-old leachate decreased slightly. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectra (3DEEM) of DOM in 0-year-old leachate exhibited two peaks at Ex/Em wavelength pairs of 270/355 and 220/350, respectively, which were all associated with protein-derived compounds, while the peaks of protein-like disappeared in 5-year-old leachate, and new peaks of complex structural fulvic acid-like were formed at Ex/Em wavelength pair of 330/412.5 and 250/416.5, respectively. This indicated the component of DOM in the leachate of 5-year-old landfill led to a decrease in low molecular compound, and an increase in high molecular compound compared to that of the 0-year-old. 3DEEM of DOM of 10-year-old leachate was similar to that of DOM in the 5-year-old, but the fluorescence intensity of the peaks of fulvic acid-like in DOM was different, and compared with that of 5-year-old leachate, the peak of DOM in 10-year-old leachate shifted from Ex/Em wavelength pair of 250/416.5 to 250/427.5. This indicated that the DOM formed similar structures, but the structure of fulvic acid-like in DOM of 10-year-old leachate had a greater degree of aromatization and quantity than that of 5-year-old leachate. The results obtained from fluorescence synchronous scan spectroscopy and 3DEEM indicate that aromatic structures of DOM are enriched with the age of landfill leachate.

Keywords Landfill leachate; Dissolved organic matter; Fluorescence spectroscopy

(Received Aug. 6, 2007; accepted Nov. 16, 2007)

* Corresponding author