

Characterization of Three-Dimensional Fluorescence of Dissolved Organic Matter in Eutrophic Lake Water with Constructed Wetland

ChengBin Xu¹, Xuelian MENG², XiPing Ma¹, BaoRong Fu^{1*}, LiHong Zhang¹, XiuJuan Hui¹

1.School of Environmental Science, Liaoning University, Shenyang 110036, China

2.School of Pharmacy Liaoning University, Shenyang 110036, China

1. xuchengbin80@163.com, 2. maxiping@163.com

Abstract: Three-dimension excitation emission matrix fluorescence spectroscopy(3DEEM) was used to investigate changes of fluorescence characterization of dissolved organic matter (DOM) in eutrophic water by treatment with three different compound vertical flow wetlands(CVFW). Comparing the effect of plant composition and substrate on DOM, and analyzing the sources of DOM in eutrophic water. The results showed: (1) All the samples were analyzed in the study, two fulvic-like and two protein-like were characterized, and the fluorescence peak of visible fulvic-like (marked M), UV fulvic-like (marked A), and tyrosine-like(marked S) were clear, the fluorescence peak of tryptophan-like was not clear. (2) Decreasing rate of fluorescence spectrophotometric of fulvic-like from water samples by treatment of three different CVFWs: CVFW-1 > CVFW-2 > CVFW-3, Decreasing rate of fluorescence spectrophotometric of protein-like from water samples by treatment of three different CVFWs: CVFW-2 > CVFW-1 > CVFW-3. It appears the different substrate and plants would have a significant impact on the purifying effect of constructed wetlands: Gravel better than shale; the combination of *Cyperus alternifolius* and *Canna generalis*. Better than the combination *Juncus effusus* L. and *Acorus calamus* Linn. This is the reason the purifying effect of CVFW-1 and CVFW-2 were better than the purifying effect of CVFW-3. (3)The values of f450/500 ranged from 1.674 to 1.796, r(S, M) ranged from 0.734 to 0.834, r(A, M) ranged from 1.396 to 1.465. By analysing these parameters of DOM, it is possible that dissolved organic matter in the water is relatively simple structure, its comes mainly from the life of phytoplankton and microbial activity or the residue decomposition.

Keywords: Dissolved organic matter; Characterization of three-dimension excitation emission matrix fluorescence spectroscopy; Compound vertical flow wetland; Eutrophic water

人工湿地处理水体中溶解有机物的三维荧光光谱表征

徐成斌¹, 孟雪莲², 马溪平¹, 付保荣^{1*}, 张利红¹, 惠秀娟¹

1.辽宁大学环境学院, 沈阳, 中国, 110036

2.辽宁大学药学院, 沈阳, 中国, 110036

1. xuchengbin80@163.com, 2.maxiping@163.com

【摘要】采用三维荧光光谱技术, 研究3个复合垂直流人工湿地(CVFW)处理农村富营养化水体后水中溶解有机物(DOM)的荧光特征变化, 比较植物组合和基质对DOM的影响作用, 并对该水体中的DOM来源进行分析。结果表明:(1)所有水样中均能表征出2种类富里酸和2种类蛋白溶解性有机物, 三维荧光图谱中可以分辨出可见光类富里酸(记为M)、紫外类富里酸(记为A)、类色氨酸(记为S)3个荧光峰团, 而类酪氨酸峰并不明显。(2)3个不同的CVFW组合处理水体中, 类富里酸的荧光峰值降低率为: CVFW-1 > CVFW-2 > CVFW-3; 类蛋白的荧光峰值降低率为: CVFW-2 > CVFW-1 > CVFW-3。基质与植物的不同都会对人工湿地的净化效果产生影响: 碎石好于页岩陶粒; 风车草与美人蕉组合好于灯心草与菖蒲组合。这是CVFW-1和CVFW-2处理效果好于CVFW-3的原因所在。(3)荧光指数f450/500在1.674~1.796之间, r(S, M)值在0.734~0.834之间, r(A, M)值在1.396~1.465之间。通过对f450/500、

$r(S, M)$ 和 $r(A, M)$ 的分析,认为该水体中的溶解有机物结构相对简单,主要来源于水中浮游植物和微生物的生命活动及残体分解。

【关键词】溶解有机物; 三维荧光表征; 复合垂直流人工湿地; 富营养化水体

1 引言

水体中有机物的含量和组成是表征水质的重要指标之一。传统的表征水质有机污染的指标如化学需氧量(Chemical oxygen demand, COD)和生化需氧量(Biochemical oxygen demand, BOD)等只能反映有机物的总量,不能展现有机物的成分。自然界水体中的有机物以溶解和悬浮两种形式存在,溶解有机物(Dissolved organic matter, DOM)主要包括腐殖酸、富里酸等腐殖质类,还有肽聚糖、多糖及蛋白质等。这些水中DOM可能来自人类社会排放的污染物,也有的来自土壤和水中的浮游生物分泌物和残体的降解,其中腐殖质和部分蛋白质具有荧光性^[1]。DOM在水生生态系统中扮演着重要角色,越来越受到环境科学和地球科学家的关注^[2-4]。自1949年Kalle开创性的利用荧光光谱表征具有荧光特性的有机物以来,人们利用荧光发射光谱(fluorescence emission spectrophotometry, 简称FES)、同步荧光光谱(synchronous fluorescence spectroscopy, 简称SFS)、三维荧光光谱(three-dimension excitation emission matrix fluorescence spectroscopy, 简称3DEEM)等各种荧光光谱技术研究海洋、河流、湖沼、土壤孔隙水、沉积物孔隙水中的DOM。相对于利用红外光谱、核磁共振、GC-MS等其他方法研究DOM,3DEEM因具有高灵敏度、高选择性、高信息量、且不破坏样品结构及可以实时监测等优点^[2-6],成为表征DOM的研究热点之一。在国内,对DOM的三维荧光特性的研究很少,且主要集中在海洋水体中。傅平青等^[4]对河流、湖泊、地下水、沉积物孔隙水中DOM的三维荧光光谱特征进行了研究,得出了与之相应的DOM几种主要成分及其相互关系,并初步确定了其来源。陈茂福等^[7]用三维荧光光谱技术研究了城市污水荧光指纹特征,钟润生等^[1]用三维荧光指纹光谱对污染河流溶解性有机物来源进行示踪研究。人工湿地具有处理效果好、工艺简单、运行管理方便、生态环境效益显著、投资少等特点适合于农村富营养化水体的处理。

2009年辽宁省教育厅重点实验室项目(2009S044);辽宁省高校污染控制与环境修复实验室资助项目;辽宁大学“211”三期重点学科资助项目

2 材料与方法

2.1 复合垂直流人工湿地(CVFW)的构建

复合垂直流人工湿地的高速泳动床(Bio Fringe, BF)属于人工湿地处理系统的一部分,总面积286m²,水力负荷0.45m³/(m²·d),处理水量约120m³/d,停留时间约20h。处理单元共计3个,每个单元由上行池和下行池2个正方形池(长×宽=6.9×6.9m)组成。

2.2 采样及预处理

在复合垂直流人工湿地处理系统的进水样点,经高速泳动床(BF)处理后的样点,及经3个复合垂直流人工湿地单元处理后的样点分别采样。采样前,将采集样品的250mL棕色磨口试剂瓶用K₂Cr₂O₇—浓H₂SO₄洗液清洗,并在去离子水洗后于105℃烘干,待用;将保存样品的125mL棕色磨口试剂瓶,用K₂Cr₂O₇—浓H₂SO₄洗液清洗,并在去离子水洗后于450℃烘烤3h,待用;将过滤水样时需要使用的GF/F滤纸(0.7μm, 25mm, Whatman, UK)于450℃烘烤3h,玻璃针筒用K₂Cr₂O₇—浓H₂SO₄洗液清洗,并在去离子水洗后于105℃烘干,待用。用装有预先于450℃灼烧3h的GF/F滤纸的滤头过滤后,装入125mL棕色试剂瓶,待用,并于当天完成测试。

2.3 测试方法

三维荧光光谱分析(HITACHI,F4500 Fluorescence Spectrophotometer)。三维荧光光度计参数设置为:PMT电压:700V;带通(bandpass):Ex=5nm,Em=10nm;响应时间:0.5s;扫描速度:12000nm/min;扫描光谱进行仪器自动校正。Ex=200~400nm,Em:250~550nm,Ex步长为2nm,Em步长为3nm。样品在装入1cm石英荧光样品池室温测定。空白为>18MΩ·cm⁻¹超纯水。相对荧光强度(记为F)是指荧光光度计仪器(SHIMADZU F4500 Fluorescence Spectrophotometer)检测出的荧光峰的峰值。

3 结果与讨论

3.1 溶解性有机物三维荧光特征变化与分析

不同水样中的溶解性有机物的三维荧光光谱 (three-dimension excitation emission matrix fluorescence spectroscopy, EEMs) 测定结果见图 1。在各水样的溶解性有机物的三维荧光光谱中可以分辨出有 3 个荧光峰团, 分别是可见光类富里酸(记为 M)、紫外类富里酸(记为 A)、类色氨酸(记为 S), 而类酪氨酸峰并不明显。各进、出水样的 4 种溶解性有机物的荧光峰值见表 1。与进水、经 BF 前处理的水样相比, 4 种溶解性有机物的荧光峰值在 3 个复合垂直

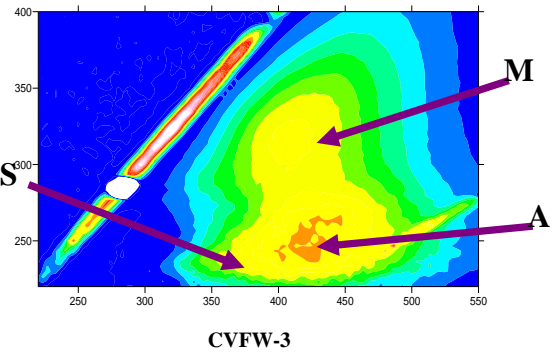
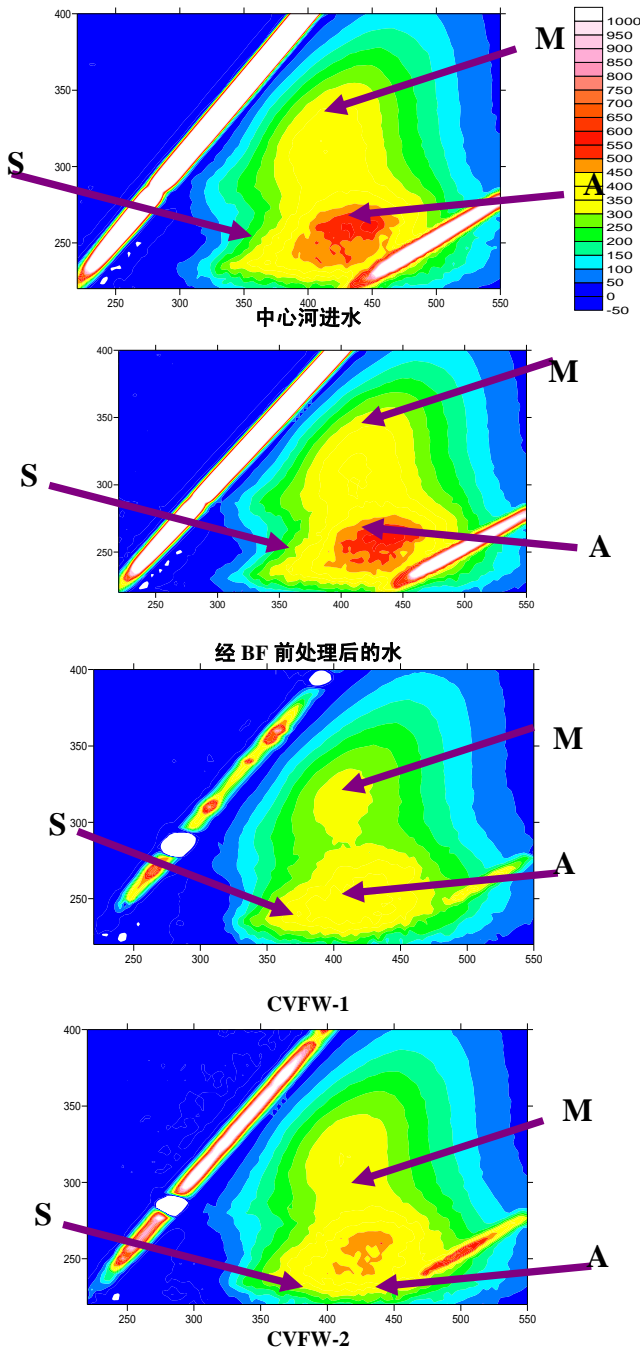


Fig.1 3DEEMs of DOM from different water samples

图 1 各水样点溶解性有机物的 EEMs 图谱 (横轴为 EM, 纵轴为 EX)

Table1 Decreasing rate of fluorescence spectrophotometric of DOM from different water samples by treatment of CVFW

流人工湿地处理单元都出现了降低。与进水对照相比, 4 种溶解性有机物的荧光峰值降低率见表 1。

如表 1 所示: 在 3 个复合垂直流人工湿地处理单元中, 类富里酸的有机物荧光峰值降低率为: CVFW-1 > CVFW-2 > CVFW-3; 类蛋白的有机物荧光峰值降低率为: CVFW-2 > CVFW-1 > CVFW-3。CVFW-1 与 CVFW-3 处理单元相比, 上、下行池种植的植物种类相同, 造成前者比后者的类富里酸有机物荧光峰值降低率更大的原因是: 二者的最上层的基质种类不同, 前者为碎石, 后者是页岩陶粒。这说明类富里酸相对稳定不易被微生物降解, 它的荧光峰值减弱主要是由于基质的络合作用等化学反应导致的, 碎石好于页岩陶粒。CVFW-2 与 CVFW-3 处理单元相比, 两者的基质组成相同, 但上、下行池种植的植物种类不同, 从而造成类蛋白的有机物荧光峰值降低率的不同, 前者比后者降低率更大, 风车草与美人蕉组合好于灯心草与菖蒲组合。类蛋白荧光峰值的减弱主要是由于植物及其根际微生物的降解和湿地基质截留造成的。垂直流人工湿地中, 基质和植物的不同选择会对污染物的去除有很大影响: 碎石对污染物的去除效果好于陶粒; 美人蕉、风车草、对污染物的吸收和净化能力好于菖蒲、灯心草。这也是 3 个复合垂直流人工湿地中, CVFW-1 和 CFW-2 处理效果好于 CVFW-3 的原因。

表 1 复合垂直流人工湿地处理水中溶解性有机物荧光峰值降低率 (单位: %)

人工湿地 wetland	类富里酸 Fulvic-like		类蛋白 Protein-like	
	可见光类	紫外类富	类酪氨酸	类色氨酸
	富里酸	里酸	降低率	降低率
	降低率	降低率		
CVFW-1	17.9	17.9	14.5	23.2
CVFW-2	13.2	14.0	20.2	23.4
CVFW-3	8.3	12.7	10.8	19.5

3.2 水中溶解性有机物的来源和结构分析

荧光指数(f450/500) 为激发光波长 $E_x = 370 \text{ nm}$ 时, 荧光发射光谱在 450 nm 与 500 nm 处的强度比值, 可利用 f450/500 研究和表征水中 DOM 中腐殖质的来源。McKnight 等^[8]提出, 陆源 DOM 和生物来源 DOM 两个端源 f450/500 值分别为 1.4 和 1.9, 并且 pH 对 f450/500 值的测定影响不大。中心横河进水、BF 出水 和各湿地出水 f450/500 值见表 3。f450/500 值的变化不大, 在 1.674~1.796 之间, 相对更接近 1.9, 说明 DOM 中的腐殖质来源主要是来源于生物输入, 这很可能与浮游植物与微生物的代谢和分解有关, 而非陆源输入。

类蛋白荧光强度与可见区类富里酸荧光强度比 $r(S, M)$ 一般可以反映水体的污染情况。受污染河流 DOM 的 $r(S, M)$ 一般大于 1.5^[9], 各进、出水样的 $r(S, M)$ 值见表 3。中心横河进水点的 $r(S, M)$ 值为 0.834, 表明进水的污染程度不高。经 3 个复合垂直流人工湿地处理后的水质得到进一步净化。类蛋白荧光主要并非受人类活动污染产生, 而是陆源和水体内部微生物残骸经分解作用而产生。

紫外类富里酸荧光强度与可见区类富里酸荧光强度比值 $r(A, M)$ 是一个与有机质结构和成熟度有关的指标, $r(A, M)$ 值受有机质分子的大小、溶液 pH 值等因素影响^[10]。 $r(A, M)$ 值如果发生变化, 说明在 DOM 中将至少含有两种类型的富里酸荧光基团。如果只含有一种基团, 则 $r(A, M)$ 应该为一定值。各进、出水样的 $r(A, M)$ 见表 2, $r(A, M)$ 在 1.396~1.465 之间, 波动范围很小。说明系统进出水 DOM 中基本只含有一种富里酸荧光基团, 结构相对简单, 来源较为单一。

Table2. The fluorescence characterization parameter of dissolved organic matter

表 2 溶解性有机物荧光特征参数

参数	中心横河进水	BF 出水	CVFW-1	CVFW-2	CVFW-3
f450/500	1.729	1.674	1.796	1.706	1.776
$r(S, M)$	0.834	0.797	0.736	0.734	0.762
$r(A, M)$	1.408	1.465	1.408	1.396	1.340

4 结 论

(1) 在各水样中均测出 4 种溶解性有机物的荧光峰值 EEMs, 在各水样的溶解性有机物的三维荧光光谱中可以分辨出有 3 个荧光峰团, 分别为可见光类富里酸 (记为 M)、紫外类富里酸 (记为 A)、类色氨酸 (记为 S), 而类酪氨酸峰并不明显。

(2) 在 3 个复合垂直流人工湿地处理单元中, 类富里酸的有机物荧光峰值降低率为: $CVFW-1 > CVFW-2 > CVFW-3$; 类蛋白的有机物荧光峰值降低率为: $CVFW-2 > CVFW-1 > CVFW-3$ 。类富里酸相对较稳定不易被微生物降解, 它的荧光峰值减弱可能是由于基质的络合作用等化学反应导致的, 碎石好于页岩陶粒。类蛋白荧光峰值的减弱可能是由于植物及其根际微生物的降解和湿地基质截留造成的。植物种类不同, 造成类蛋白的有机物荧光峰值降低率的不同, 风车草与美人蕉组合好于灯心草与菖蒲组合。因此, 3 个复合垂直流人工湿地处理系统中, CVFW-1 和 CVFW-2 处理效果好于 CVFW-3。

(3) 通过对参数 f450/500、 $r(S, M)$ 和 $r(A, M)$ 的分析, 该水体中的溶解有机物结构相对简单, 主要来源于水中浮游植物和微生物的生命活动和死亡分解产生, 人为污染不是主要原因。

References (参考文献)

- [1] ZHONG Runsheng, ZHANG Xihui, GUAN Yuntao, et al. Three-Dimensional Fluorescence Fingerprint for Source Determination of Dissolvable Organic Matter in Polluted River[J], Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(2): 347-351.
钟润生, 张锡辉, 管运涛等, 三维荧光指纹光谱用于污染河流溶解性有机物来源示踪研究[J], 光谱学与光谱分析, 2008, 28(2): 347-351.
- [2] COBLE P G, GREEN S A, Blough N V, et al. Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy [J]. Nature, 1990, 348: 432-435.
- [3] COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation- emission matrix spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 1996, 51(4): 325-346.
- [4] BAKER A, SPENCER R G M, The Science of the Total Environment, 2004, 333(1-3): 217-232.
- [5] FU Pingqing, LIU Congqiang, WU Fengchang. Three-Dimensional Excitation Emission Matrix Fluorescence Spectroscopic Characterization of Dissolvable Organic Matter[J].

- Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(12): 2024-2028.
傅平青, 刘丛强, 吴丰昌, 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究[J], 光谱学与光谱分析, 2005, 25(12): 2024-2028.
- [6] LI Hongbin , LIU Wenqing, ZHANG Yujun, et al. Characterizing Three-Dimensional Fluorescence Spectrum of Dissolvable Organic Matter in Water[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2006, 1(3):216-221.
李宏斌; 刘文清; 张玉钧等, 水体中溶解有机物的三维荧光光谱特征分析[J], 大气与环境光学学报, 2006, 1(3):216-221.
- [7] CHEN Maofu, WU Jing, Lù Yanli, et al. Fluorescence Properties of Municipal Wastewater[J].Acta Optica Sinica, 2008, 28(3): 578-582.
陈茂福, 吴静, 律严励等, 城市污水的三维荧光指纹特征[J], 光学学报, 2008, 28(3): 578-582.
- [8] MCKINGHT D M, BOYER E W, Westerhoff P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic materials and aromaticity [J]. Limnology Oceanography, 2001, 46: 38-48.
- [9] MOLOT L A, DILLON P J. Photolytic regulation of dissolved organic carbon in northern lakes [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1997, 11(3): 357-365.
- [10] FU Pingqing , LIU Congqiang, WU Fengchang, et al. Three-Dimensional Excitation Emission Matrix Fluorescence Spectroscopic Characterization of Dissolvable Organic Matter in sediment pore water in lake erhai [J]. Quaternary Sciences, 2004, 24 (6) : 695-700.
傅平青, 刘丛强, 吴丰昌等, 洱海沉积物孔隙水中溶解有机物的三维荧光光谱特征[J], 第四纪研究, 2004, 24(6): 695-700.