

垃圾填埋渗滤液溶解性有机物组分的光谱学特性研究

张军政¹, 杨 谦^{1*}, 席北斗², 魏自民³, 何小松³, 李鸣晓³, 杨天宇³

1. 哈尔滨工业大学生命科学与工程系, 黑龙江 哈尔滨 150001
2. 中国环境科学研究院城市系统工程研究室, 北京 100012
3. 东北农业大学生命科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150030

摘 要 选取3个不同填埋年限的渗滤液样品,以Leenheer的分组方法为基础,采用XAD-8树脂将渗滤液中的溶解性有机物(DOM)按极性和电荷特性分为结构较为均一的不同组分,用荧光光谱和紫外光谱对其中3个组分进行分析。荧光光谱分析表明,填埋初期,疏水酸性组分(HOA)、疏水中性组分(HON)和亲水性组分(HIM)均以类蛋白质为主,随着填埋年限增加,其分子复杂化程度增强;其中HOA组分分子量最大、复杂程度最高,同时芳烃化合物的含量也最高,HON居中,HIM组分最小。紫外光谱分析表明,HOA和HON组分芳香环上的取代基均以羰基、羧基、羟基为主;而HIM组分则以脂肪链为主,同时芳香烃化合物含量较低。研究结果表明,随着填埋年限的增加,三种组分的复杂化程度均呈上升趋势。

关键词 填埋渗滤液;溶解性有机物;组分;光谱特性

中图分类号: X705 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)11-2583-05

引 言

溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)作为有机配位体,含有羧基、羟基、羰基和甲氧基等活性功能团,可与介质中的污染物发生离子交换、吸附、络合、螯合、凝聚、氧化还原等一系列反应,进而影响它们在土壤中的形态、迁移转化和最终归宿。因此,对不同来源的DOM特性的研究,越来越受到相关研究者的关注^[1-3]。

垃圾渗滤液是一种高浓度的有机污水,其溶解性有机物浓度(用水溶性有机碳DOC表示)可高达上万 $\text{mg}(\text{C}) \cdot \text{L}^{-1}$ ^[4]。此外,其成分也相当复杂,张兰英等^[5]采用GC-MS-DS联用技术鉴定出垃圾渗滤液中有93种有机化合物。采用结构、性质相对单一的物质分组,可以减小混合物的复杂性,因此,对于成分如此复杂的溶解性有机物,相关科技工作者大都按照一定性状将其分组后再加以研究。目前,溶解性有机物(DOM)的分组方法很多,可以按分子量大小、亲疏水性、酸-碱性质等来分组^[6]。1976年,Leenheer等^[7]按化合物的极性和电荷特性采用XAD-8树脂和阴阳离子交换树脂,将水中的DOM分为6个组分:亲水酸性、碱性、中性与

疏水酸性、碱性、中性。随后,很多研究者在Leenheer分组方法基础上根据个人研究需要稍作改进,分组研究了堆肥、水体、土壤等不同来源DOM的组成特征^[6,8,9],但涉及垃圾渗滤液中DOM的分组及其荧光特征的研究报道却很少。为此,作者对不同填埋年限垃圾渗滤液中溶解性有机物按极性和电荷特性进行分组,通过不同组分的光谱学特性分析,阐明垃圾填埋渗滤液中溶解性有机物组分的转化特性,为探明其在介质中的环境化学行为提供科学依据。

1 材料与amp;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,分别编号为0a, 5a, 10a。

1.2 渗滤液DOM的提取

取一定体积的新鲜渗滤液,在4℃, 12 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下离心20 min,上清液用0.45 μm 的滤膜过滤,滤液中的有机物即为DOM。

1.3 DOM的分组

参照Leenheer^[7]的分组方法,稍作修改,亲水性组分没

收稿日期: 2008-05-10, 修订日期: 2008-08-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”项目(2005CB724203), 哈尔滨市基金项目(2005AFXXJ043)和农业科技成果转化资金项目(2006CB24420465)资助

作者简介: 张军政, 1963年生, 哈尔滨工业大学生命科学与工程系在读博士研究生 e-mail: hitzjz@hit.edu.cn

*通讯联系人 e-mail: weizm691120@163.com

有进一步再分组, 将 DOM 分成 4 个组分: 疏水碱性组分 (Hydrophobic Bases, HOB)、疏水酸性组分 (Hydrophobic Acids, HOA)、疏水中性组分 (Hydrophobic Neutrals, HON)、亲水性组分 (Hydrophilic Matter, HIM)。具体步骤如下。

XAD-8 树脂用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 中浸泡 24 h, 用丙酮和己烷各抽提 12 h 以除去有机物。然后浸泡于甲醇中装柱, 用甲醇洗去柱中的丙酮和己烷, 最后用超纯水洗净甲醇直至出水 DOC 质量浓度小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(1) 样品以 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速过 XAD-8 树脂柱后, 用 1~2 倍树脂柱体积的超纯水洗净。

(2) 用 0.25 倍树脂柱体积的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 反洗, 再用 1.5 倍柱体积的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 反洗, 收集反洗液, 得到 HOB 组分。

(3) 将步骤 (1) 中的未吸附成分用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 调 pH 至 2, 过 XAD-8 树脂柱, 然后用 1 倍柱体积 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 淋洗, 非吸附成分即为 HIM。

(4) 用 0.25 倍柱体积、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 反洗树脂柱, 然后用 1.5 倍柱体积超纯水洗, 收集反洗液, 反洗液中的组分即为 HOA。

(5) 将 XAD-8 柱用泵抽干, 倒出树脂, 在室温风干 15 h, 用无水甲醇在索氏抽提器中洗净, 溶于甲醇中的有机物为 HON。

1.4 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: 150-W 氙弧灯; PMT 电压: 700 V; 信噪比 > 110; 带通 (Bandpass): $E_{\text{ex}} = 10 \text{ nm}$; $E_{\text{em}} = 10 \text{ nm}$; 响应时间: 自动; 扫描速度: $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$; 扫描光谱进行仪器自动校正。荧光同步扫描光谱波长范围 260~550 nm, $\lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{ex}} = 18 \text{ nm}$ ^[10]。样品扫描时其浓度均为 $12 \text{ mg}(\text{C}) \cdot \text{L}^{-1}$, pH(7.4 ± 0.05)。

1.5 紫外光谱分析

将 DOM 各分离组分用重蒸馏水将其浓度调为 $12 \text{ mg}(\text{C}) \cdot \text{L}^{-1}$ 。仪器采用 Varian UV-Vis spectrophotometer Cary 50 测定, 扫描波长范围为 200~400 nm, 扫描波长间隔 2

nm。此外, 按照 Korshin^[11] 等的测定方法, 在 203 和 253 nm 处分别测定各溶液的吸光度值 (分别记为 A_{203} 和 A_{253}), 计算 A_{253}/A_{203} 值。

2 结果与讨论

2.1 DOM 组分荧光同步扫描光谱特征

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图谱。在实验过程中分析发现, HOB 组分含量很少, 因此, 本研究只选取了 HOA, HON, HIM 作为 DOM 的典型组分进行光谱分析。图 1(a), (b), (c) 分别为 3 个不同填埋年限渗滤液 DOM 的各分离组分荧光同步扫描光谱, 从图中可知, 由于填埋年限的不同, DOM 各组分荧光图谱主峰位置明显不同, 填埋 0 年垃圾渗滤液中 DOM 各分离组分的最大荧光峰均出现在 280 nm 左右, 而填埋 5 年及 10 年垃圾渗滤液 DOM 的各分离组分均在 340 nm 附近出现最大荧光峰。有研究报道认为^[12-15], 280 nm 处的荧光峰代表蛋白类物质, 而 340 nm 附近出现的特征荧光峰是由腐殖质类产生。即特征峰在较短波长范围具有较高的荧光强度主要由较简单的分子结构、分子缩合度较低的有机物质形成, 而较长波长下的荧光峰则由分子量较大, 复杂化程度较高的有机物质形成。由此可以推断, 填埋初期垃圾渗滤液中 DOM 的各分离组分主要以结构简单的蛋白类物质为主, 随着填埋时间推移, 渗滤液 DOM 的各分离组分逐渐转变为以结构复杂的腐殖质类物质为主。在 3 个不同填埋年限渗滤液 DOM 的各组分同步荧光图中, HIM 在各个填埋年限的各组分中荧光强度均最低, 分子荧光光谱技术研究表明, DOM 组分中含有大量带有各种低能量 $\pi-\pi^*$ 跃迁的芳香结构或共轭生色团以及未饱和脂肪链^[16], 因此, 可以推知, HIM 组分中芳香结构和/或不饱和共轭双键的含量较低, 芳香烃化合物含量较少。HOA 组分主峰在填埋 5 年、10 年后均出现在 350 nm 左右; 而 HON 和 HIM 则出现在 335 nm 附近, 表明不同年限渗滤液 DOM 组分中, HOA 复杂化程度高于其他组分。

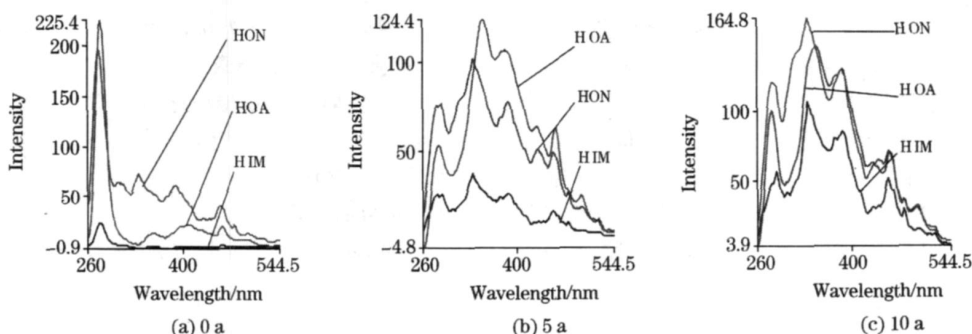


Fig 1 Fluorescence synchronous spectra of different fractions of DOM of landfill leachate at different landfill years

图 2(a), (b), (c) 为 3 个不同填埋年限 HOA, HON, HIM 分离组分的荧光同步扫描图, 从图中可以看到, 随着填埋年限的增加, 在较短波长 (280 nm 附近), HOA 和 HON

组分类蛋白峰明显降低, 这表明两种组分中简单化合物比例减少; 而 HIM 组分荧光峰则明显增加, 这说明 HIM 组分中类蛋白简单化合物比例有升高的趋势。在三种组分中, 填埋

10 年渗滤液 DOM 荧光光谱在较短波长 (280 nm) 的类蛋白荧光峰明显高于填埋 5 年, 这是由于填埋场采用分层填埋, 表层渗滤液向下层淋溶引起; 而在较长波段 ($E_{ex} > 300$ nm)

范围内, HOA, HON, HIM 的荧光强度都表现出增强的趋势, 表明随着填埋年限的增加, 渗滤液 DOM 的各分离组分中结构复杂的芳香族化合物类物质含量增多。

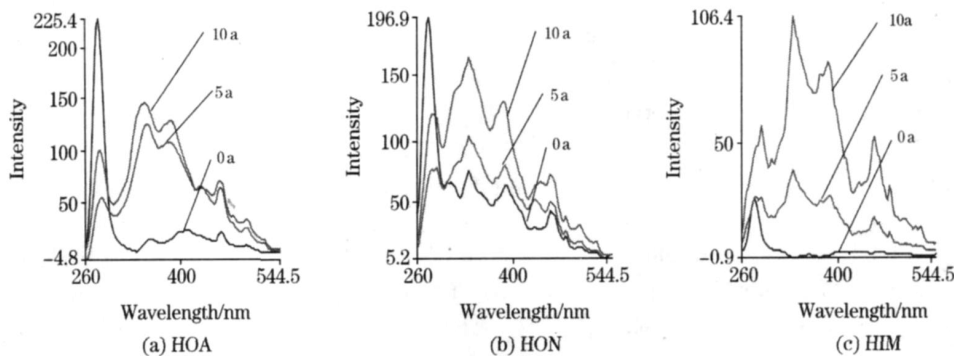


Fig 2 Fluorescence synchronous spectra of the same fractions of DOM landfill leachate at different landfill years

2.2 DOM 组分紫外光谱特征

DOM 的紫外吸收主要与有机分子结构中的不饱和共轭双键有关^[17], 由图 3 可以看出, DOM 各分离组分的紫外光谱图没有明显的最高峰和最低峰。其吸光度随着波长的增加而呈减少的趋势。3 个不同填埋年限垃圾渗滤液 DOM 的各组分的吸收光谱基本一致, 但在各波长下的吸光度有所差异, 从大到小依次为 HOA, HON, HIM。已往的研究^[18, 19]

认为: 大分子量比小分子量的 DOM 有较高含量的芳香族和不饱和共轭双键结构, 具有更高的单位摩尔紫外吸收强度。因此可知, DOM 的各分离组分中, HOA 组分分子的复杂化程度最高, HON 组分居中, HIM 最小, 这与三种组分的荧光特性分析相一致。代静玉^[6]等对土壤溶解性有机质的研究也得到了类似的结果。

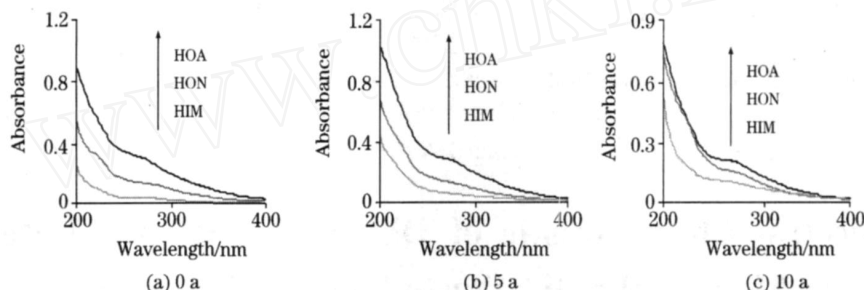


Fig 3 UV spectra of different fractions of DOM of landfill leachate at different landfill years

2.3 A_{253}/A_{203} 比值分析

水溶性有机物在 253 与 203 nm 吸光度的比值 (A_{253}/A_{203}) 可以反映出芳香环的取代程度及取代基的种类: 当芳香环上的取代基以脂肪链为主时, A_{253}/A_{203} 的比值较低, 而当芳香环上的取代基中羰基、羧基、羟基、酯类含量比较高时, A_{253}/A_{203} 值比较高^[11, 19]。从表 1 可以看出, 3 个填埋年限垃圾渗滤液中 DOM 的各组分 A_{253}/A_{203} 均表现出相同的变化趋势, 即其 A_{253}/A_{203} 值从大到小均为: HOA, HON, HIM, 表明 HOA 组分中羰基、羧基、羟基的含量较高, 而 HIM 组分芳香环上的取代基以脂肪链为主。另外, 由表 1 还可以看出, 随着填埋年限的增加, 羰基、羧基、羟基、酯类对芳香环的取代程度在 HOA 和 HON 两个组分中表现出降低的趋势, 表明随着填埋年限的增加, 上述取代基在 HOA 和 HON 组分中的含量在不断地减少; 而亲水性组分 HIM 的 A_{253}/A_{203} 比值却随着填埋年限的延长逐渐增加, 表明 HIM 中的脂肪链含量随着填埋年限的增加呈逐渐降低的趋势。HOA, HON, HIM 组分随着填埋年限增加表现出的这种变化趋势,

主要是由于渗滤液中水溶性有机物组分分子芳香化程度增加, 缩合度增强引起的。

Table 1 A_{253}/A_{203} of different fractions of DOM of three landfill leachate

	HOA	HON	HIM
0a	0.394	0.317	0.184
5a	0.328	0.301	0.195
10a	0.296	0.279	0.251

3 结论

采用荧光、紫外光谱分析技术, 对 3 个不同填埋年限垃圾渗滤液 DOM 组分的光谱学特性研究表明: 填埋 0 年垃圾渗滤液 DOM 的 3 个分离组分 HOA, HIM, HON 均以蛋白质类物质为主, 随着填埋年限的增加, 渗滤液 DOM 各组分则

逐渐演变为类腐殖物质, 复杂化程度增强。在不同的填埋年限渗滤液 DOM 组分中 HOA 和 HON 组分芳香环上的取代基均以羰基、羧基、羟基为主; 而 HIM 组分则以脂肪链为

主。分析结果证实, 不同年限 DOM 各组分均以 HOA 组分子量最大, 复杂化程度最高, HOO 组分居中, 而 HIM 组分最小。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] WANG Li-ying, WU Feng-chang, ZHANG Run-yu(王立英, 吴丰昌, 张润宇). Earth and Environment(地球与环境), 2006, 34(1): 90.
- [4] FU Mei-yun, ZHOU Li-xiang(傅美云, 周立祥). Chinese Journal of Applied Ecology(应用生态学报), 2006, 17(7): 1295.
- [5] ZHANG Lan-ying, HAN Jing-lei, AN Sheng-ji, et al(张兰英, 韩静磊, 安胜姬, 等). China Environmental(中国环境科学), 1998, 18(2): 184.
- [6] DAI Jing-yu, QIN Shu-ping, ZHOU Jiang-min(代静玉, 秦淑平, 周江敏). Acta Pedologica Sinica(土壤学报), 2004, 41(5): 721.
- [7] Leenheer J A. Environmental Sciences and Technology, 1981, 15(5): 578.
- [8] Cook B D, Allan D L. Soil Biology and Biochemistry, 1992, 24(6): 595.
- [9] Mattsson T, Kortelainen P. Environment International, 1998, 24(5/6): 521.
- [10] Tombardi A, Fjardim W. Water Research, 1999, 33(2): 512.
- [11] Korshin G V, Li C W, Benjamin M M. Water Research, 1997, 31(7): 1787.
- [12] De Souza Sierra M M, Donard O F X, Lamote M, et al. Mar. Chem., 1994, 47: 127.
- [13] Lombardi A T, Jardim W J. Water Research, 1999, 33: 512.
- [14] Miano T M, Senesi N. Sci. Total Environ., 1992, 117/118: 41.
- [15] Senesi N, Miano T M, Provenzano M R, et al. Soil Science, 1991, 152(4): 259.
- [16] YUE Lan-xiu, WU Feng-chang, LIU Cong-qiang, et al(岳兰秀, 吴丰昌, 刘丛强, 等). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2005, 50(24): 2774.
- [17] Chin Y P, Aiken G, O Loughlin E. Environmental Science & Technology, 1994, 28: 1853.
- [18] Peuravuori J, Pihlaja K. Analytica Chimica Acta, 1997, 337: 133.
- [19] GUO Jin, MA Jun(郭瑾, 马军). Environmental Science(环境科学), 2005, 26(5): 77.

Study on Spectral Characteristic of Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Municipal Solid Waste Landfill Leachate

ZHANG Jun-zheng¹, YANG Qian^{1*}, XI Bei-dou², WEI Zi-min³, HE Xiao-song³, LI Ming-xiao³, YANG Tian-xue³

1. Department of Life Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

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

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

Abstract In the present study, the samples of landfill leachate of 0, 5, 10-year-old were respectively taken from landfill plant. Based on a modified Leenheer fractionation scheme, dissolved organic matter (DOM) extracted from landfill leachate of three different ages was fractionated according to their polarities and charge characteristics by using XAD-8 resin, and the fractions of hydrophobic acid (HOA), neutral (HON) and hydrophilic matter (HIM) were obtained. Then the fluorescence and UV spectra of DOM fractions were determined. The fluorescence synchronous scan spectra of DOM fractions exhibited a primary peak at 280 nm for 0-year-old, while the primary peak exhibited at 340nm for 5 and 10 year-old, suggesting that DOM fractions contained mainly protein-like matter at initial stage of landfill, and with the increase in landfill ages, aromatic structures of DOM fractions in leachate were enriched. Among the DOM fractions of HOA, HON and HIM at different ages of landfill leachate, the fluorescence and UV spectra all indicated that the molecular weight, content of aromatic compounds and degree of condensation were all in the order of HOA > HON > HIM. The ratio of UV absorbance at 253 nm to that at 203 nm (A_{253}/A_{203}) showed, that the substituent on the aromatic ring of HOA and HON fractions consisted mainly of carbonyl, carboxyl and hydroxyl; while that of

HIM consisted of aliphatic chains, and the content of aromatic compounds was lower than that of HOA and HON; which implied that the HIM displayed a lower molecular weight and simpler structure compared to HOA and HON. Altogether, the results obtained from fluorescence and UV spectra indicate that the degree of aromatization increased in DOM fractions of leachate with the landfill ages, in the following order: HOA > HON > HIM.

Keywords Landfill leachate; Dissolved organic matter; Fractionation; Spectral characteristic

* Corresponding author

(Received May 10, 2008; accepted Aug. 20, 2008)

全国第 2 届近红外光谱学术会议通知 (第二轮)

为全力展示我国近红外光谱领域所取得的最新进展及成果,增进广大近红外光谱科技工作者和广大近红外分析工作者之间的交流与合作,进一步促进我国近红外光谱事业的发展,中国仪器仪表协会近红外光谱分会拟于 2008 年 11 月 20~22 日在长沙主办全国第 2 届近红外光谱学术会议。俞汝勤院士、陆婉珍院士担任大会主席。届时邀请国内有丰富经验的近红外光谱分析专家、学者和仪器专家作专题报告和进行近红外光谱分析技术交流,并邀请国外知名学者和海外华裔学者与会。热忱欢迎光谱学界专家教授及广大从事分析测试技术工作的科技人员踊跃撰稿。会议将表彰为近红外事业做出卓越贡献的先进个人和集体,进行优秀论文评选,并推荐优秀论文在《Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems》、《光谱学与光谱分析》(SCI 收录)、《分析测试学报》及《现代科学仪器》等杂志上发表。现将有关事项通知如下:

一、大会主席团成员名单

主席:俞汝勤 陆婉珍 副主席:王顺昌 陈星旦 闫成德

二、学术委员会成员名单

主任:陆婉珍 俞汝勤

副主任:袁洪福 梁逸曾 韩东海 徐可欣 邵学广 吴海龙 王健

委员:(按姓氏笔划为序)

丁海曙 王小如 王京华 王家俊 王艳斌 卢家炯 石春海 田松柏 冯新沪 孙素琴 孙岩峰 任玉林
吕进 应义斌 吴玉田 杜一平 陈斌 张卓勇 张存洲 李华 金少鸿 林君 罗国安 范世福
杨曙明 相秉仁 修连存 黄玉东 蒋士强 蒋建晖 谢洪平 谢益民 彭玉魁 褚小立 熊春华 廖延彪
瞿军 瞿海斌

三、组织委员会成员名单

主任:梁逸曾

副主任:吴海龙 蒋建晖

委员:(按姓氏笔划为序)

易伦朝 王兵 范伟 张志敏 徐路 付海燕

四、论文集编辑出版

将提供会议论文集,优秀论文推荐到《分析测试学报》、《光谱学与光谱分析》、《Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems》及《现代科学仪器》杂志上出版,相关内容如下:

(1)截稿日期:2008 年 7 月 25 日。应征论文可通过 e-mail 发至大会筹备组委会电子信箱,或通过挂号信(含磁盘)寄至大会筹备组委会(见六、联系方式)。来稿请注明论文联系人、电话、传真、电子信箱及个人简介,并注明“全国第 2 届近红外光谱学术会议征文”。

(2)论文录用:筹备组将邀请和组织国内有关专家对应征论文进行评审,2008 年 8 月 15 日前发出论文录用通知,2008 年 9 月 20 日前确认会议召开的具体时间、地点和相关事宜。请自留底稿,恕不退稿。

(3)论文格式要求:

全文一份(含图表在内的文字字数一般不超过 8 000 字),包括中英文题目、中英文摘要、中英文关键词、中英文作者姓名、单位和单位所在地、第一作者简介(50 字左右),以及中文正文和参考文献。也接受全英文稿。

字体要求:标题(黑体标准三号居中);作者姓名(黑体标准五号居中);工作单位(宋体标准五号居中,含城市名称,邮政编码和 e-mail 地址并用逗号分开);摘要和关键词(宋体标准五号);正文(宋体标准小四号);图表(宋体标准五号)。用 A4 纸中文 Office Word 97 以上版本软件录入(生成.doc 文件)。

(下转 2600 页)