

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.01417

三维荧光光谱研究垃圾渗滤液水溶性有机物与汞相互作用

何小松^{1 2} 席北斗^{* 2} 魏自民³ 李鸣晓^{2 4} 耿春茂³ 余红² 刘鸿亮²

¹(北京师范大学环境学院, 北京 100875) ²(中国环境科学研究院水环境系统工程研究室, 北京 100012)

³(东北农业大学生命科学学院, 哈尔滨 150030) ⁴(东北农业大学农学院, 哈尔滨 150030)

摘要 为了研究垃圾填埋过程中渗滤液水溶性有机物(DOM) 对重金属配位能力的影响, 采用三维荧光光谱、共振瑞利散射、荧光猝灭滴定技术及非线性回归拟合分析, 研究了不同填埋年限渗滤液 DOM 与 Hg(II) 的相互作用过程。结果表明: Hg(II) 与 DOM 中不同荧光基团配位比接近 1:1, 配位过程中没有生成沉淀; 不同填埋年限渗滤液 DOM 中类蛋白质和类富里酸物质与 Hg(II) 配位的条件稳定常数分别为 4.30 ~ 5.70 和 4.35 ~ 4.98; 参与配位的荧光基团分别为 54.1% ~ 92.3% 和 35.8% ~ 60.1%。随着填埋年限的增加, 类富里酸物质对 Hg(II) 的配位能力降低, 但参与配位的荧光基团的比例增加。渗滤液 DOM-Hg(II) 配位过程受介质 pH 值的影响, 在酸性和碱性范围内尤为明显。

关键词 三维荧光光谱; 渗滤液; 水溶性有机物; 汞; 配位作用

1 引言

氯碱、塑胶、电池和电子工业废水的排放、含汞农药或肥料的大量使用, 致使土壤受到了严重的汞污染^[1, 2]。汞污染是有关生态和人类健康的全球性问题, 人们已对汞的生物地球化学循环进行了卓有成效的研究工作, 但彻底理解其在陆地生态系统中的迁移转化过程尚存困难^[3]。

汞在土壤中的迁移转化受到有机质、环境 pH 值、光照等因素的影响, 其中水溶性有机物(Dissolved organic matter, DOM) 的影响尤为突出^[4]。DOM 因含有 —OH, —NH₂, C=O, —COOH 等官能团, 易与重金属发生络合反应, 成为重金属迁移活化的“载体”, 进而影响重金属在环境中的迁移转化及生物有效性^[4]。研究显示, 城市生活垃圾渗滤液中的 DOM 的浓度高达 10⁴ g/L, 其组分来自填埋垃圾中各种有机组分的生化降解以及腐殖化过程, 其组成随垃圾填埋时间而异^[5, 6]。因此, 它与重金属的配位能力及配合物的生物有效性也随垃圾填埋时间而异。

近年来, 随着荧光光谱技术的发展, 三维荧光光谱被广泛应用于各种天然有机质及其环境行为的研究。与紫外光谱、红外光谱及¹³C-核磁共振相比, 三维荧光光谱具有样品前处理简单、分析快捷及信息量大等优点, 为研究各种来源有机质与重金属相互作用提供了便利的技术支撑^[3, 6]。本研究采用三维荧光光谱, 结合荧光猝灭滴定技术及非线性回归分析, 研究了不同填埋年限垃圾渗滤液中 DOM 与 Hg(II) 的相互作用, 为正确评价重金属汞在陆地生态系统的毒性和生物有效性、填埋垃圾渗滤液的处置及环境风险评价提供科学依据。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

L-530 离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司); Multi N/C 2100 型 TOC 仪(德国 Jena 公司); pHS-25 酸度计(上海雷磁仪器厂); SHA-C 水浴恒温振荡器(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂); LS-55 型荧光光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司)。Hg(NO₃)₂、HClO₄ 及 NaOH 均为分析纯。实验用水为超纯水。

2.2 渗滤液水溶性有机物(DOM) 的制备

3 种供试垃圾渗滤液, 其填埋年限各异, 短期的渗滤液样品取自街道生活垃圾中转站(编号为 0a);

2010-03-11 收稿; 2010-06-01 接受

本文系国家重点基础研究发展计划(973 计划, No. 2005CB724203)、环保部公益项目(No. 200909079)及黑龙江省自然科学基金(No. C200901)资助

* E-mail: xibeidou@263.net

填埋中期渗滤液样品取自生活垃圾填埋场, 填埋龄为 3 ~ 10 年的填埋单元(编号为 3a ~ 10a); 填埋后期渗滤液样品取自生活垃圾填埋场, 填埋龄大于 13 年的填埋单元(编号为 >13a)。将 3 种渗滤液样品在 4 °C 下, 以 12000 r/min 离心 20 min, 上清液过 0.45 μm 滤膜, 滤液中的有机物即为 DOM, 采用 TOC 仪测定滤液中 DOM 的浓度(以水溶性有机碳 DOC 表示)后 4 °C 保存备用。

2.3 DOM 与 Hg(II)配位反应平衡液制备

取 8 个 50 mL 锥形瓶, 每瓶均加入所制备同一年限滤液 20 mL, 分别滴加 0.01 mol/L 或 0.001 mol/L $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 使 8 个锥形瓶中的 Hg(II)浓度依次为 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 和 35 μmol/L, 使用两种浓度(0.1 和 0.01 mol/L)的 HClO_4 和 NaOH 溶液调各样品 pH 值至 8.0 ± 0.5 , 加入的酸碱试剂总量不超过 100 μL, 忽略浓度稀释效应^[3]。为了研究 pH 值对 DOM 与 Hg(II)配位的影响, 在 DOM 溶液中加入适量 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 使体系中 Hg(II)浓度为 25 μmol/L, 然后调体系 pH 值分别为 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 和 12, 所加入酸碱试剂总量不超过 100 μL。将所有分析溶液在 30 °C、180 r/min 避光振荡 24 h, 在相同温度下再避光静置 4 h, 待反应平衡后, 进行光谱测定。

2.4 荧光光谱测定

三维荧光光谱扫描时激发波长 200 ~ 450 nm, 发射波长 300 ~ 550 nm, 扫描速度为 1200 nm/min。瑞利散射测定时发射光谱在 400 ~ 500 nm 范围内, 固定激发波长为 450 nm, 扫描速度为 500 nm/min。

3 结果与讨论

3.1 渗滤液 DOM 三维荧光光谱特性

荧光特性是描述水环境中有机物物质组成和来源的重要参数。3 个不同填埋时期渗滤液中 DOM 的三维荧光光谱图类似, 都有 4 个荧光峰。本研究以填埋中期渗滤液 DOM 的三维荧光光谱图为例, 对 4 个荧光峰进行具体阐述(图 1)。有研究报道, Peak T₁ 和 T₂ 分别属于高和低激发波长下的类色氨酸荧光(Tryptophan-like, $\lambda_{\text{ex}} = 270 \sim 290 \text{ nm}$ 和 $220 \sim 230 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 320 \sim 350 \text{ nm}$), 与填埋垃圾渗滤液中芳香族氨基酸及其降解产物或结构类似物有关, 一些结合在腐殖质物质上的氨基酸残基也会在此处产生荧光峰^[6, 8-10]; Peak C 为可见区类富里酸荧光(Visible fulvi-like, $\lambda_{\text{ex}} = 310 \sim 330 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 410 \sim 450 \text{ nm}$), Peak A 为紫外区类富里酸荧光(UV fulvi-like, $\lambda_{\text{ex}} = 235 \sim 255 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 410 \sim 450 \text{ nm}$), 它们与填埋垃圾渗滤液产生的腐殖质类物质有关^[6, 8-11]。

3.2 Hg(II)-DOM 配位沉淀生成分析

当往渗滤液 DOM 中滴加 Hg(II)时, 除了因 Hg(II)与 DOM 配位产生的荧光猝灭外, 混合体系中生成沉淀或悬浮物导致溶液中荧光基团的减少也会引起荧光强度的下降。文献^[12]报道, 共振瑞利散射与溶液中悬浮颗粒的数量有关, 可以用于探测金属离子加入 DOM 溶液后是否生成沉淀。对渗滤液 DOM 加入 Hg(II)后 $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ 处的瑞利散射监测结果表明, 在 DOM 溶液中 Hg(II)浓度从 0 μmol 升至 35 μmol 的过程中, 其瑞利散射强度恒定不变, 表明渗滤液 DOM 中加入 Hg(II)后未生成沉淀或悬浮物, 混合液荧光强度的下降是由于 Hg(II)的荧光猝灭作用引起的, 这与文献^[11]的结果类似。

3.3 DOM-Hg(II)配位比例分析

Hg(II)可以以不同比例与 Hg(II)形成配合物, 在利用各种结合模型描述 DOM-Hg(II)的配位作用前, 需确立 DOM-Hg(II)的配位比例。设 DOM 中每个荧光基团有 n 个相同且独立结合的键和位置, 则有:



若 DOM 中荧光基团总浓度为 B_0 , 游离的荧光基团的浓度为 B , 与 Hg(II)配合的荧光基团的比例为 B_n ,

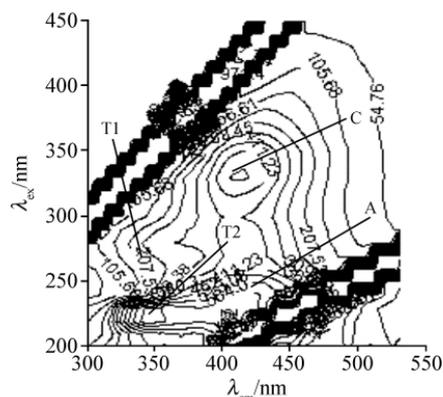


图 1 渗滤液水溶性有机物三维荧光光谱图
Fig. 1 Three-dimensional excitation emission matrix (3DEEM) fluorescence spectroscopy of dissolved organic matter extracted from landfill leachates

Hg(II)浓度为 [Hg] , 则 $B_0 = B + B_n$, 其生成常数 $K = B_n / (B [Hg]^n)$ 。在静态猝灭中 , 荧光体的荧光强度与其游离浓度成正比 , 则有:

$$\Delta F / F = (F_0 - F) / F = B_n / B = K [Hg]^n \tag{2}$$

其中 F_0 与 F 分别为加入 Hg(II)前后的荧光强度 , 两边取对数得:

$$\lg [(F_0 - F) / F] = \lg K + n \lg [Hg] \tag{3}$$

该方程对 3 个不同填埋时期渗滤液 DOM-Hg(II)配位拟合结果见表 1。由表 1 可见 , 不同时期渗滤液 DOM 中各类荧光基团对 Hg(II)的配位的平均比例接近 1:1。

3.4 Hg(II)对 DOM 荧光猝灭类型分析

荧光猝灭作用因猝灭机制不同可分为动态猝灭、静态猝灭和非辐射能量转移猝灭作用等^[13]。对于动态猝灭 , 当 DOM 分子与 Hg(II)按 1:1 比例进行配位时 , 可用 Stern-Volmer 方程进行描述 , 其表达式如下:

$$F_0 / F = 1 + K_{sv} [Hg] = 1 + K_q \tau_0 [Hg] \tag{4}$$

式中 , K_q 为双分子碰撞猝灭常数 , 动态猝灭的最大碰撞常数为 $2.0 \times 10^{10} \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{s})$, τ_0 为荧光体分子的荧光寿命 , 一般为 10^{-8} s , K_{sv} 为 Stern-Volmer 猝灭常数 , 对 3 个填埋时期渗滤液 DOM-Hg(II)配位作用的模拟结果见表 2。Hg(II)对不同填埋时期渗滤液 DOM 各类荧光基团荧光猝灭时的双分子碰撞猝灭常数均大于 $2.0 \times 10^{10} \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{s})$, 表明 Hg(II)对渗滤液 DOM 的荧光猝灭属于非动态猝灭 , 可能为静态猝灭过程。

表 1 三维荧光光谱中各峰配位的 $\lg [(F_0 - F) / F] = \lg K + n \lg [Hg]$ 方程参数

Table 1 Complexation parameters of each peak of 3DEEM spectra in equation $\lg [(F_0 - F) / F] = \lg K + n \lg [Hg]$

Age (Year)	Peak	$\lambda_{ex} / \lambda_{em}$ (nm)	$\lg K$	n	R^2
0	T1	280/350	3.8299	0.748	0.973
	T2	220/350	3.8766	0.829	0.988
	A	240/408	3.1078	0.849	0.962
	C	330/406	4.0035	0.739	0.959
3 ~ 10	T1	280/353	4.5622	0.749	0.993
	T2	220/343	4.053	0.916	0.987
	A	240/411	3.8976	1.101	0.966
	C	330/415	3.8573	1.043	0.957
> 13	T1	280/350	4.3283	0.926	0.969
	T2	220/343	4.4639	1.033	0.996
	A	240/427	4.1931	0.928	0.974
	C	330/418	4.0334	0.992	0.945

表 2 三维荧光光谱中各峰配位的 Stern-Volmer 方程参数
Table 2 Complexation parameters of each peak of 3DEEM spectra in equation Stern-Volmer

Age (year)	Peak	K_{sv} (L/mol)	K_q (L/(mol · s))	R^2
0	T1	4.52×10^4	4.52×10^{12}	0.804
	T2	1.21×10^5	2.3×10^{13}	0.9931
	A	1.66×10^4	1.66×10^{12}	0.972
	C	9.9×10^3	9.9×10^{11}	0.871
3 ~ 10	T1	1.57×10^4	1.57×10^{12}	0.982
	T2	1.13×10^4	1.13×10^{12}	0.988
	A	1.04×10^4	1.04×10^{12}	0.984
	C	7.6×10^3	7.6×10^{11}	0.962
> 13	T1	1.4×10^4	1.4×10^{12}	0.948
	T2	3.15×10^4	3.15×10^{12}	0.996
	A	1.03×10^4	1.03×10^{12}	0.955
	C	8.7×10^3	8.7×10^{11}	0.932

3.5 DOM-Hg(II)配位条件稳定常数分析

在文献 [3 , 14 , 15] 中 , 假设 Hg(II)与 DOM 形成 1:1 配合物 , 并利用修正型 Stern-Volme 方程计算金属离子与 DOM 配位的条件稳定常数。从前面的分析可知 , 不同填埋时期渗滤液 DOM-Hg(II)配位满足上述条件 , 因此可以利用修正型 Stern-Volme 方程分析 DOM-Hg(II)的配位过程:

$$F_0 / (F_0 - F) = 1 / (fK [Hg]) + 1 / f \tag{5}$$

式中 , K 为条件稳定常数 , f 为荧光基团与 Hg(II)结合的比例 , 可表示为:

$$f = (100 - I_{res}) / 100 \tag{6}$$

式中 , I_{res} 表示的是没有参与配位反应的荧光基团的比例或不能与 Hg(II)接触的荧光基团的比例(式中认为最大的荧光强度是 100%)。

在修正型 Stern-Volme 方程中 , 如果 $F_0 / (F_0 - F)$ 与 $1 / [Hg]$ 呈线性关系 , 即可从该方程中计算出条件稳定常数 K 和 DOM 中参与 Hg(II)配位的荧光基团的比例。图 3 显示 , 4 个不同填埋年限垃圾渗滤液 DOM 中的各个荧光峰的 $F_0 / (F_0 - F)$ 与 $1 / [Hg]$ 均具有良好的线性关系。

表 3 为不同填埋时期垃圾渗滤液 DOM 中各类荧光峰与 Hg(II)作用的条件稳定常数以及 DOM 中能

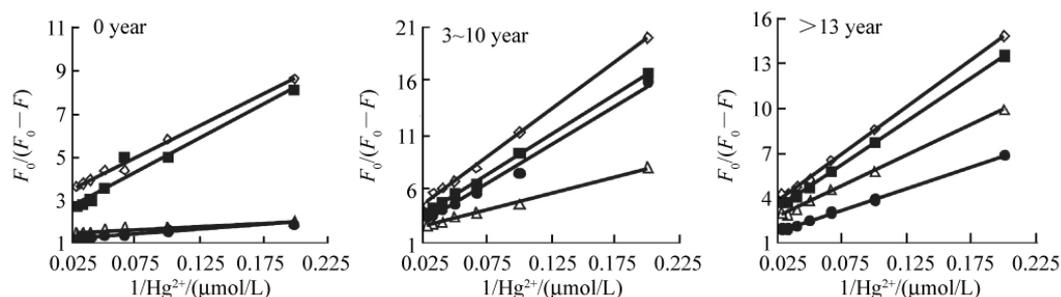


图 2 三维荧光光谱中各峰配位的修正型 Stern-Volmer 曲线

Fig.2 Typical modified Stern-Volmer plots for complexation of each peak of 3DEEM spectra

△: Peak T1; ◇: Peak T2; ●: Peak C; ■: Peak A.

配合的荧光基团的比例。各填埋年限来源的类蛋白质与 Hg(II) 作用的条件稳定常数及配位的荧光基团的比例均有一定的变化。前者在 4.3 ~ 5.7 之间, 后者在 54.1% ~ 92.3% 之间, 这可能与不同填埋时期渗滤液 DOM 中类蛋白质所含官能团的种类和数量不同有关^[8]。

表 3 三维荧光光谱中各峰配位的修正型 Stern-Volmer 参数

Table 3 Modified Stern-Volmer complexation parameters of each peak of 3DEEM spectra

Peaks	Age(year)	logK	f(%)	R ²	Peaks	Age(year)	logK	f(%)	R ²
T1	0	5.70	67.6	0.9574	C	0	4.98	35.8	0.9905
	3 ~ 10	4.63	57.1	0.9982		3 ~ 10	4.56	43.7	0.9932
	> 13	4.74	58.4	0.9977		> 13	4.42	42.6	0.9973
T2	0	5.45	87.1	0.982	A	0	4.82	49.2	0.9549
	3 ~ 10	4.57	92.3	0.9998		3 ~ 10	4.52	52.0	0.9993
	> 13	4.30	74.7	0.9954		> 13	4.35	60.1	0.9945

随着填埋年限的延伸, 类富里酸荧光峰与 Hg(II) 配位的条件稳定常数呈下降趋势, 但可参与 Hg(II) 配位的荧光基团的比例不断增加。随着填埋年限的延伸, 类富里酸物质对 Hg(II) 的配位能力下降, 但参与配位的官能团相对增多。研究表明^[4, 6], 垃圾填埋初期, 渗滤液 DOM 中的官能团主要为给电子取代基(—OH, —NH₂ 等) 随着填埋年限的延长, 这些取代基被吸电子基团(—COOH、O—C 等) 代替。通常, 给电子基团比吸电子基团更易与重金属配合。故随着垃圾填埋年限的延伸, 渗滤液 DOM 结合 Hg(II) 的能力下降。

3.6 pH 值对渗滤液 DOM-Hg(II) 配位影响研究

由于 DOM 主要是通过一些含氧官能团(如羧基、酚羟基等) 与污染物发生相互作用^[1], 而这些官能团的存在形式易受环境条件(如 pH 值、离子强度) 的影响, 因此, pH 值的改变会对 DOM 与金属离子之间的配位过程产生影响^[16, 17]。图 3 为 DOM-Hg(II) 配位体系荧光强度随 pH 值的变化曲线。3 个填埋年限渗滤液 DOM-Hg(II) 配位体系绝大部分荧光峰的荧光强度随 pH 值的变化如下: 在 pH 2 ~ 5 范围内出现波

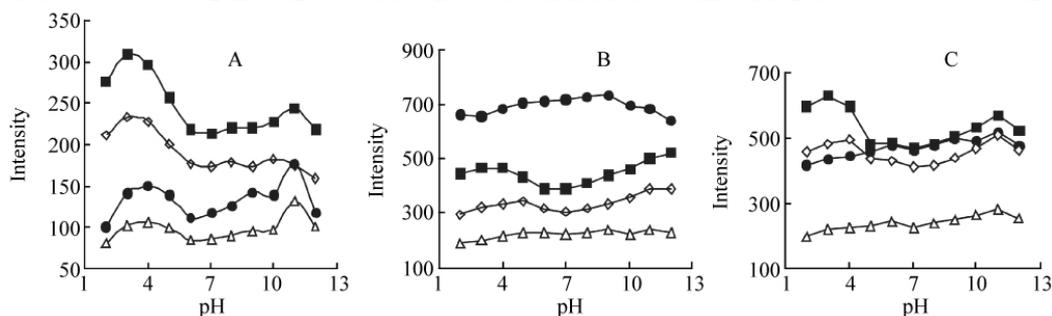


图 3 pH 值对 Hg(II)-DOM 配位体系荧光强度的影响

Fig.3 Influence of pH on the fluorescence of Hg(II)-dissolved organic matter(DOM) complexation

([Hg] = 25 μmol/L); A. 0 Year; B. 3 ~ 10 Years; C. > 13 Years. △: Peak T1; ◇: Peak T2; ●: Peak C; ■: Peak A.

峰在 pH 6~8 内出现波谷,在 pH 9~12 又出现波峰或变化不明显。有研究表明^[16],DOM 内的主要重金属络合位置为羧基和酚羟基。当 pH < 5 时,羧基起主要作用;而在较高的 pH 范围内,酚羟基起着重要作用。因此,当 pH 值由 2 升至 5 时,由于质子化作用的减弱和羧基的解离,Hg(II)从 Hg(II)-DOM 配位体系中解离,致使 Hg(II)-DOM 配位体系荧光强度增强。随后由于 Hg(II)对 DOM 官能团上 H⁺的置换,致使荧光强度降低;而 pH 值由 9 升至 12 时,由于酚羟基解离及 [Hg(OH)]⁺和 [Hg(OH)]⁰的生成^[16],致使溶液中与 DOM 配位的 Hg(II)减少,体系荧光强度增强。但随着体系碱性的进一步增强,DOM 分子发生卷曲,荧光基团包裹在 DOM 分子中,荧光强度开始下降。在 pH 6~9 范围内,主要是 β-二羧基化合物、烯醇及无机基底的表面点位等发生解离,而这些物质解离很弱,致使 Hg(II)-DOM 配位体系荧光强度变化不大或出现波谷。

4 结 论

Hg(II)与渗滤液 DOM 配位过程中没有产生沉淀,二者配位的配位比接近 1:1,配位过程中产生的荧光猝灭属于非动态猝灭过程。不同填埋年限渗滤液 DOM 中类蛋白质物质与 Hg(II)配位能力及参与配位的荧光基团比例大小不一;类富里酸物质对 Hg(II)的配合能力随着填埋年限的延伸呈降低趋势,但可参与配位的荧光基团的比例却增加。渗滤液 DOM-Hg(II)配位在中性范围内受介质 pH 值影响不大,在酸性范围内易受介质质子化作用和羧基解离影响,在碱性范围内易受汞沉淀及酚羟基解离影响。

References

- 1 Ravichandran M. *Chemosphere*, **2004**, 55(3): 319~331
- 2 LIU Jun-Hua(刘俊华), WANG Wen-Hua(王文华), PENG An(彭安). *Agro-environmental Protection*(农业环境保护), **2000**, 19(4): 216~220
- 3 FU Ping-Qing(傅平青), LIU Cong-Qiang(刘丛强), WU Feng-Chang(吴丰昌). *Environmental Science*(环境科学), **2004**, 25(6): 140~144
- 4 FU Mei-Yun(付美云), ZHOU Li-Xiang(周立祥). *Environmental Science*(环境科学), **2007**, 28(2): 243~248
- 5 Nanny M A, Ratasuk N. *Water Res.*, **2002**, 36(6): 1572~1584
- 6 XI Bei-Dou(席北斗), WEI Zi-Ming(魏自民), ZHAO Yue(赵越), LI Ming-Xiao(李鸣晓), LIU Hong-Liang(刘鸿亮), JIANG Yong-Hai(姜永海), HE Xiao-Song(何小松), YANG Tian-Xue(杨天学). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2008**, 28(11): 2605~2608
- 7 LI Zhen(李膜), SHANG Li-Ping(尚丽平), DENG Hu(邓琥), ZHI Tong-Xing(职统兴). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), **2009**, 29(7): 1925~1928
- 8 Hudson N, Baker A, Ward D, Reynolds D M, Brunsdon C, Cynthia C M C, Browning S. *Sci. Total Environ.*, **2008**, 391(1): 149~158
- 9 Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, Booksh K. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37(24): 5701~5710
- 10 Baker A, Curry M. *Water Res.*, **2004**, 38(10): 2605~2613
- 11 Shao Z H, He P J, Zhang D Q, Shao L M. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 164(2-3): 1191~1197
- 12 Wu F C, Cai Y R, Evans D, Dillon P. *Biogeochemistry*, **2004**, 71(3): 339~351
- 13 YAN Cheng-Nong(颜承农), TONG Jin-Qiang(童金强), XIONG Dan(熊丹), LIU Yi(刘义), PAN Zu-Ting(潘祖亭). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2006**, 34(6): 796~800
- 14 Seo D J, Kim Y J, Ham S Y, Lee D H. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 148(3): 679~692
- 15 Zhang D Y, Pan X L, Mostofaa K M G, Chen X, Mu G J, Wu F C, Liu J, Song W J, Yang J Y, Yanli Liu Y L, Fu Q L. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 15(1-3): 359~365
- 16 MEI Yi(梅毅), WU Feng-Chang(吴丰昌), WANG Li-Ying(王立英), BAI Ying-Chen(白英臣). *Geochemica*(地球化学), **2008**, 37(2): 165~173
- 17 FU Ping-Qing(傅平青), LIU Cong-Qiang(刘丛强), YIN Zuo-Ying(尹祚莹), WU Feng-Chang(吴丰昌). *Geochemica*(地球化学), **2004**, 33(3): 301~308

Three-Dimensional Excitation Emission Matrix Fluorescence Spectroscopic Characterization of Complexation Between Mercury(II) and Dissolved Organic Matter Extracted from Landfill Leachate

HE Xiao-Song^{1,2}, XI Bei-Dou^{*2}, WEI Zi-Min³, LI Ming-Xiao^{2,4},
GENG Chun-Mao^{2,3}, YU Hong², LIU Hong-Liang²

¹(School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875)

²(Laboratory of Water Environmental System Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012)

³(College of Life Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030)

⁴(College of Agriculture, Northeast Agricultural University, Harbin 150030)

Abstract To investigate the change of complexation between heavy metals and dissolved organic matter (DOM) extracted from landfill leachate over time, three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3DEEM), Rayleigh scattering, fluorescence quenching titration and nonlinear regression analysis were applied to study complexation process between Hg(II) and DOM extracted from landfill leachate with different ages. The experimental results showed that there was no precipitation production during the titrating process, and the complexation ratios between Hg(II) and the fluorescence group in DOMs were nearly 1:1; the conditional stability constants and the percentage of fluorophores participating in the complexation between Hg(II) and protein-like matter with different ages were 4.3 – 5.7 and 54.1% – 92.3%, respectively, while those between Hg(II) and fulvic-like matter with different ages were 4.35 – 4.98 and 35.8% – 60.1%, respectively. The complexation ability between Hg(II) and fulvic-like matter decreases with the increase of landfill time, though the percentage of fluorophores participating in the complexation increased. Besides, the complexation process was easily affected by the pH value, especially under the acidity or alkalinity circumstance.

Keywords Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy; Landfill leachate; Dissolved organic matter; Mercury; Complexation

(Received 11 March 2010; accepted 1 June 2010)

《冶金分析》2011 年征订启事

《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司(钢铁研究总院)和中国金属学会合办,国际钢铁工业分析委员会(ICASI)支持。自 1981 年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报导研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生参考。《冶金分析》是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊、美国“CA”千种表中国化工类核心期刊,90 年代初期就为美国工程索引 EI 数据库收录,并为中国期刊网、万方数据网等国内知名数据库所收录。

多年来《冶金分析》的影响因子等重要学术评价指标在冶金工程技术类及分析测试技术类期刊中一直居于前列。据 2007 年 10 月发布的《中国学术期刊综合引证年度报告》,本刊 2006 年度影响因子为 1.041,分别在“冶金工程技术类”、“分析测试技术类”统计源期刊中均名列第二。本刊将致力于以最快的速度及时发表国内外的最新研究成果。

《冶金分析》为月刊,大 16 开,单期页码为 80 页,定价 15.00 元,全年 12 期,180.00 元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。国内统一刊号: CN11-2030/TF; 国外代号: 1579M

地址: 北京海淀区学院南路 76 号 邮编: 100081 电话/传真: 010-62182398/8330/1064

网址: <http://journal.yejinfenxi.cn> E-mail: yjfx@analysis.org.cn; yjfx@chinajournal.net.cn