



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202104171

中图分类号 X703

文献标识码 A

付玉洁, 李思敏, 杨辉, 等. 垃圾渗滤液有机物特征及臭氧对其结构的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(8): 2651-2660.

FU Yujie, LI Simin, YANG Hui, et al. Characteristics of organic matter in landfill leachate and the effect of ozonation on its structure[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(8): 2651-2660.

垃圾渗滤液有机物特征及臭氧对其结构的影响

付玉洁^{1,2}, 李思敏¹, 杨辉^{1,2}, 郭建宁^{2,*}, 钟润生², 肖峰³

1. 河北工程大学能源与环境工程学院, 邯郸 056038

2. 深圳信息职业技术学院, 深圳 518172

3. 华北电力大学水利与水电工程学院, 北京 102206

第一作者: 付玉洁(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 渗滤液高级氧化技术。E-mail: 1099272454@qq.com

*通信作者: 郭建宁(1981—), 男, 博士, 高级工程师。研究方向: 水和污水的臭氧陶瓷膜处理工艺及机理。E-mail: guojn08@163.com

摘要 为分析不同填埋龄的垃圾渗滤液中有有机物的组分特征及臭氧氧化对其结构的影响, 选取成熟和年轻的垃圾渗滤液, 利用液相色谱-有机碳-有机氮-紫外吸收(LC-OCD-OND-UVD)、紫外可见光谱、三维荧光光谱和树脂分离技术表征了不同填埋龄垃圾渗滤液中有有机物的组分特征。结果表明: 在 2 种垃圾渗滤液有机物中, 主要组分为以类富里酸为代表的憎水性腐殖质类和亲水的中性小分子有机化合物, 且其组分比例随着填埋龄增加可分别提高至 60% 和 28%。年轻渗滤液中的高含量生物多聚物组分(BP)是其最显著特征。臭氧氧化可快速分解 BP 并最终生成类腐殖质的分解产物, 但 TOC 去除率 < 10%。对于含量低于 4% 的腐殖质类小分子酸, 因其含氮杂环结构成为最难矿化的有机物, 故较低臭氧投加量无法将其氧化分解。LC-OCD-OND-UVD 结合其他表征方法印证分析是获取有机物信息的有效手段, 可为深入了解有机物的氧化分解过程提供参考。

关键词 垃圾渗滤液; 溶解性有机物; 腐殖质; 有机物组分; 臭氧氧化

城市垃圾填埋处理过程中会产生大量垃圾渗滤液, 其成分复杂且含有较多的难降解污染物, 同时随着填埋时间的延长, 其有机物的性质也会随之改变, 很难获取准确信息, 给渗滤液的处理带来了困难。溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)是渗滤液的主要成分之一, 占总有机碳(total organic carbon, TOC)的 80% 以上^[1]。现有研究^[2-3]表明, 垃圾渗滤液中的 DOM 主要包含腐殖酸、富里酸和亲水性有机物这 3 种成分, DOM 中溶解态有机碳(dissolved organic carbon, DOC)通常在 800~20 000 mg·L⁻¹, 其中腐殖质在成熟渗滤液中的比例可超过 70%^[4]。随着填埋时间的延长, DOM 的组成也会发生显著变化, 通常表现为腐殖质类有机物含量有所增加^[5-6]。

为获取渗滤液更多的有机物信息, 通常使用光谱法、树脂分离或凝胶色谱分离法结合 TOC 或光谱进行分析。HUO 等^[7]采用 XAD-8 和阳离子交换树脂分离 DOM, 对各种组分的特性进行了比较, 发现随着填埋时间增加, 腐殖酸的比例可增加至 45% 左右, 因此, 腐殖质类物质通常会成为表征的首要目标物。基于有机物中的多种不同荧光基团^[8-9], 通过三维荧光可将类腐殖质分子分为类富里酸和类腐殖酸 2 大类有机物, 同时还可分辨类蛋白有机物^[10-14]。AFTAB 等^[13]采用三维荧光

收稿日期: 2021-04-23; 录用日期: 2021-05-29

基金项目: 深圳市科技计划项目(JCYJ20180307163205964); 广东高校省级重点平台和科研项目(2018GKTSCX065)

分析渗滤液有机物,发现有机物的主要成分是类腐殖质有机物,约占62%,其余多为类蛋白有机物。席北斗等^[14]采用三维荧光和紫外可见光谱研究了不同年限垃圾渗滤液中DOM的组成变化,发现年轻垃圾渗滤液中类蛋白有机物是DOM的主要部分,随着填埋时间增加,类腐殖质有机物逐渐增多。在现有色谱分析基础上,有研究者将液相色谱分离法(size-exclusion chromatography, LC)和不同检测器结合,对有机物进行表征,如可将LC与二维荧光检测器^[13]、有机碳检测器^[15]等组合成为实时检测系统。此系统可将DOM分成不同组分,并可对组分的表征参数进行实时分析,如此可获得同一组分不同表征方式之间的差异,进而获取更多的有机物信息。

渗滤液中有机物通常难以生物降解,因此,氧化预处理工艺对渗滤液有机物去除具有重要意义。臭氧氧化可改变渗滤液中难降解有机物的分子结构,将大分子疏水有机物分解为亲水性小分子,主要包括醇类、有机酸或其他高生物利用度的化合物,改善生物降解性。因此,将臭氧氧化与有机物组分或结构联合分析,对渗滤液的处理具有重要意义。本研究采集不同龄渗滤液,利用液相色谱-有机碳-有机氮-紫外吸收(size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection-ultraviolet visible detection, LC-OCD-OND-UVD),并结合树脂分离、三维荧光和紫外可见光谱对渗滤液有机物进行了表征和分析,研究了不同年限垃圾渗滤液中DOM的有机物组成特征及臭氧氧化对有机物组分的影响,研究结果可为垃圾渗滤液中的处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验水样

渗滤液取自亚热带地区某固废填埋场,1期工程运行25 a后封场,目前已封场约9 a。2期工程于2012年投入使用,目前仍在运行中。1期和2期垃圾渗滤液分别以渗滤液1和渗滤液2表示。2种渗滤液的主要水质特征见表1。

表1 垃圾渗滤液主要水质指标

Table 1 Characteristics of the landfill leachates

渗滤液	COD/ (mg·L ⁻¹)	TOC/ (mg·L ⁻¹)	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	B/C	色度	SUVA/ (L·(mg·m) ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)	pH	电导率/ (mS·cm ⁻¹)
渗滤液1	1 030	258	5.55	0.29	1 000	2.26	97	8.44	13.51
渗滤液2	6 925	2 211	29.5	0.24	8 000	1.57	167	8.26	48.11

1.2 水样臭氧氧化

利用自制反应器制备臭氧水,取500 mL一定浓度的臭氧水,置于烧杯中,投加少量垃圾渗滤液原液,使O₃/TOC(w:w)分别为3和6。用磁力搅拌器搅拌(300 r·min⁻¹)使其混合均匀,在反应1 min和30 min时分别取水样加入0.5 mL 1 mol·L⁻¹的硫代硫酸钠,消除残余臭氧待测。实验过程设置对照组并在1 min和30 min利用靛蓝法测定臭氧浓度。

1.3 有机物树脂分离

垃圾渗滤液原液经1 μm滤膜(GF/B, Whatman)过滤,调整pH后通过XAD-8和XAD-4树脂柱将有机物分离为亲水性有机物(hydrophilic, HPI)、憎水性中性有机物(hydrophobic neutral, HPO-N)、弱憎水性中性有机物(transphilic neutral, TPI-N)、憎水性酸(hydrophobic acid, HPO-A)和弱憎水性酸(transphilic acid, TPO-A)^[16]。组分的TOC浓度采用燃烧氧化-非分散红外吸收法(TOC-L CPH/CPN, 岛津)测定。

1.4 LC-OCD-OND-UVD分析

将适宜DOC浓度的渗滤液,用LC-OCD-OND-UVD分析(Model 9, DOC-Labor),3个检测器可实时对有机物进行检测和表征。其中OCD是对有机碳的响应,UVD是对254 nm处的紫外吸收组

分(芳香和不饱和结构)的响应, OND是对有机氮(与DOM结合的有机氮)和无机氮(硝酸盐和氨氮)的响应。在线纯化流动相由色谱泵输送至色谱柱, 色谱柱用聚丙烯酸酯基聚合物填充, 柱前过0.45 μm 过滤器。检测条件如下: 进样量1 000 μL , 流速为2.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 保留时间70 min, 有机物分成5种组分: 生物聚合物(biopolymer, BP), 腐殖物质(humic substance, HS), 腐殖质分解而成的低分子质量类腐殖质物质(building block, BB), 低分子中性有机物和酸性有机物(low molecular weight neutral/acid, LMWN/A), 有机物组分可通过内置软件ChromCALC进行定性和定量^[15]。

1.5 光谱测定

吸收光谱和UV₂₅₄: 紫外可见分光光度计(UV2600, 岛津); 三维荧光光谱(Lumina, Thermo Scientific): 样品DOC浓度稀释至合适范围, 激发和发射狭缝宽度为5 nm, 激发波长为200~450 nm, 发射波长为250~550 nm, 扫描速度为1 200 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, PMT为700 V, 样品荧光光谱减去超纯水的荧光光谱以去除拉曼散射的影响。扫描结果利用EFC软件^[17]进行分析。

1.6 其他指标

BOD采用呼吸压差法(BOD Trak II, 哈希)测定; COD采用快速消解分光光度法(DR1010+DRB200, 哈希)测定; pH采用电极法(FE28, 梅特勒)测定; 电导率采用电极法(FE38, 梅特勒)测定; 色度采用比色法(HI96727, 哈纳)测定; 利用聚苯乙烯磺酸钠(分子质量分别为210 Da、4.3 kDa、6.8 kDa、10 kDa、17 kDa, Polymer Standards Service GmbH, Germany)和水杨酸(138 Da, 阿拉丁)作为标准品, 进LC-OCD, 以OCD作为检测器, 保留时间与分子质量呈线性关系。

2 结果与讨论

2.1 不同龄渗滤液的LC-OCD-OND-UVD特征

图1为2种垃圾渗滤液中组分对应的LC-OCD-OND-UVD色谱图。在10、20、30、40、50和60 min时的表观相对分子质量分别是19 329、4 327、969、217、49和11。由OCD图谱可知, 年轻渗滤液中的BP组分显著高于老龄渗滤液(图2), 结合图1的UVD和OND图谱可见, 年轻垃圾渗滤液的BP组分表现出较高有机氮含量和较低的UV₂₅₄吸收特征, 说明此组分含氮且双键或共轭结构较少, 这可能是二期填埋场接纳新的生活垃圾, 大量新的BP类有机物尚未被降解所致。

老龄渗滤液BP组分含量较年轻渗滤液低, 但对应的UV吸收却相差不大, 说明经过一定年限填埋后, BP组分中易降解有机物逐渐分解, 但其中有UV吸收的类有机物(含芳香和不饱和结构)无法降解。由OND图谱可见, 老龄渗滤液BP组分的含氮量降低, 但其他组分均出现增加, 特

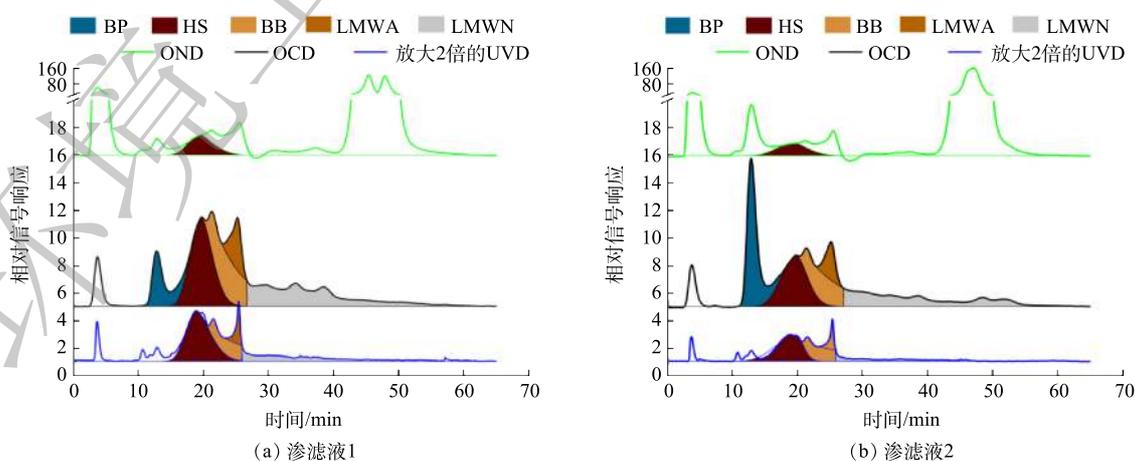


图1 垃圾渗滤液的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of landfill leachate

别是腐殖质类的HS、BB和LMWA组分的含氮量明显增加。说明BP组分分解后生成较低分子质量的腐殖质类物质^[18],甚至是分子质量更小的亲水性有机物。因此,根据氮元素的色谱响应和腐殖质的生成途径,可推测BP组分易于分解,但很可能大部分物质并未脱离垃圾填埋系统,只是转化成分子质量较低的其他物质,特别是腐殖质类有机物。另外,根据UVD和OND在保留时间为11 min时的信号峰,可以推测渗滤液中可能存在一类含氮物质,其分子质量略大于BP组分,有较强的UV吸收,但因其含碳量较低,OCD检测器对其没有很好的响应。

除BP组分外,2种垃圾渗滤液均具有较高的腐殖化程度(图2)。1期和2期渗滤液腐殖质类有机物的比例分别为60%和48%,组分比例大小顺序均是HS>LMWN>BB>LMWA。随着填埋年限的延长,渗滤液中腐殖质类有机物比例逐渐提高,这与大部分文献报道的结果相似^[19]。

由图2可见,2种渗滤液大部分有机物组分比例相似,说明填埋后,BP组分会快速分解,形成了相对稳定的低分子中性有机物和腐殖质类有机物。LMWN可能是渗滤液中有机物组分的最终形态,可用生物处理工艺去除,这也是2种渗滤液B/C可达到0.3左右(表1)的主要原因。另外,由图1可知,分子质量不同的3种腐殖质类有机物组分,可能遵循HS-BB-LMWA的分解步骤。且值得注意的是,排在分解链条最后,DOC占比为仅3%~4%(图2)的LMWA,这可能是腐殖质类大分子有机物的降解产物,显示出极强的UV吸收和含氮特征。这类有机物可能由含氮杂环有机物、含氮且有芳香或不饱和结构的物质组成,难以生物降解。因此,垃圾渗滤液的生物处理过程中应重点关注此类有机物,这可能是生物处理取得突破的理论依据。

2.2 不同龄渗滤液的三维荧光光谱特征

渗滤液的三维荧光光谱如图3所示。2种垃圾渗滤液均出现了较强的代表可见光区类富里酸有

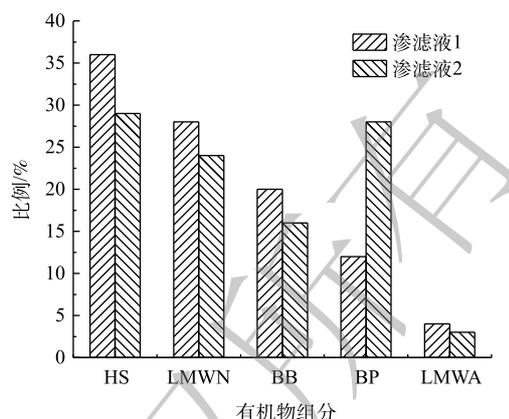
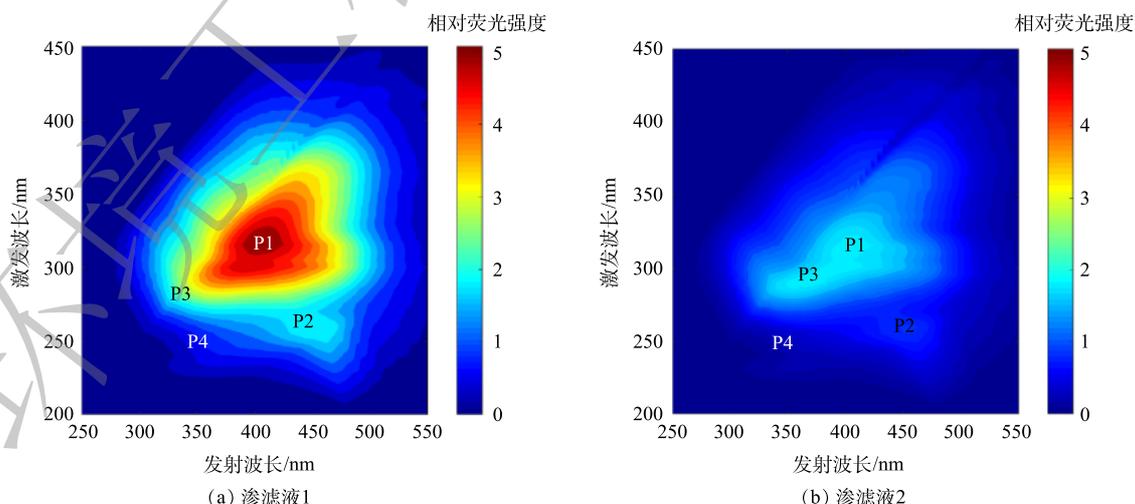


图2 垃圾渗滤液中基于有机碳的不同有机物组分比例
Fig. 2 Proportions of different components in the DOM based on organic carbon in landfill leachate



注:P1~P4分别为可见区类富里酸、紫外区类腐殖酸、高激发区类色氨酸和低激发区类色氨酸。

图3 垃圾渗滤液三维荧光图谱

Fig. 3 Three-dimensional fluorescence spectra of DOM in landfill leachate

机物的 P1 峰 (Ex 320 nm/Em 410 nm) 和代表紫外区类腐殖酸有机物的 P2 峰 (Ex 250 nm/Em 460 nm)^[10,13,20], 显示出有机物较强的类腐殖质属性^[21-23]。渗滤液 1 的峰荧光强度显著高于渗滤液 2, 说明其有机物的腐殖质属性更强, 包含更多的双键和芳构化结构, 这与图 2 中一期渗滤液腐殖质类有机物的比例更高的结果相一致。

渗滤液中的另外 2 个峰是代表类色氨酸有机物的 P3 (Ex 280 nm/Em 340 nm) 和 P4 (Ex 230 nm/Em 340 nm), 这类物质的荧光响应主要与 DOM 中含芳环氨基酸结构的类蛋白有机物有关^[13,24-25]。年轻渗滤液中易生物降解的类蛋白有机物含量较高, 所以渗滤液 2 的 P3 和 P4 特征更明显。此类物质通常具有较高的分子质量, 这与渗滤液 2 中含有大量的 BP 组分有关 (图 2)。P3 和 P4 峰的强度在一期渗滤液中的减弱说明微生物优先分解了部分易生物降解的有机物, 但尚未显著降低有机物总量, 出现了年轻渗滤液的 B/C 低于成熟渗滤液的现象 (表 1)。值得注意的是, LC 分析中占比较高的 LMWN 组分 (图 2) 在荧光光谱中应属于易生物氧化降解的小分子有机物区^[26], 但此区却无明荧光峰。另外, P1 周围还有不同程度的延伸峰, 说明存在其他性质相近的有机物, 这与 LC 无法将有机物完全分离的结果是一致的 (图 1)。这表明渗滤液有机物的复杂性, 意味着有必要采用多种方法进行相互印证分析, 才能获取准确完整的信息。

2.3 不同龄渗滤液的紫外可见吸收光谱特征

垃圾渗滤液的紫外可见光谱如图 4 所示。2 种垃圾渗滤液无明显的特征峰, 吸光度随着波长的增加呈指数降低, 仅在 250~300 nm 处有微弱的吸收。垃圾渗滤液中 DOM 成分复杂, 但有机物在紫外区较高的吸光度表明渗滤液中腐殖酸类有机物含量较高。而且, 随着填埋时间延长, 难降解有机物降解生成芳香族有机物; 同时, 腐殖化进程也生成了更多的腐殖质类有机物, 导致有机物的紫外吸收强度更高。1 期渗滤液填埋年限更长, 因此, 有机物的腐殖化程度更高, 这与 2.1 中一期渗滤液中腐殖质类有机物含量更高的结果相吻合。这些难生物降解的有机物在稳定的填埋场渗滤液中逐渐富集, 给渗滤液的处理带来了难度。

2.4 不同龄渗滤液的有机物树脂分离特征

图 5 为渗滤液中不同组分所占的比例。2 种渗滤液的有机物均表现出中晚期填埋场渗滤液较强的类腐殖质特征, 憎水性有机物分别占 45.91% 和 56.3%。这与 2 个填埋场的运行年限均较长有关, 虽然 2 期填埋场仍在接收填埋垃圾, 但早期填埋的垃圾产生的渗滤液含有大量腐殖质和芳香类有机物, 使其体现出中晚期填埋场渗滤液的特征。另外, 较高比例的亲水性有机物, 也是中晚期填埋场的有机物特征之一, 此部分有机物主要包括小分子脂肪酸、醛

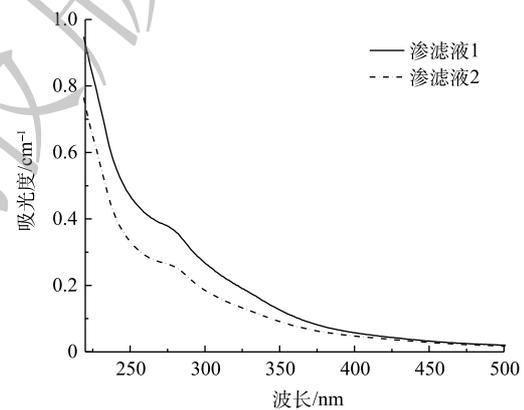


图 4 垃圾渗滤液的紫外可见光谱图

Fig. 4 Ultraviolet visible spectrum of landfill leachate

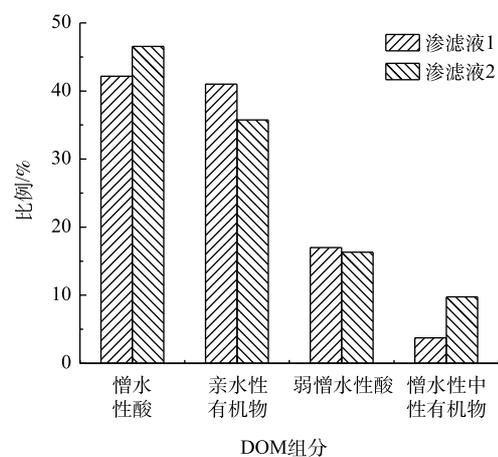


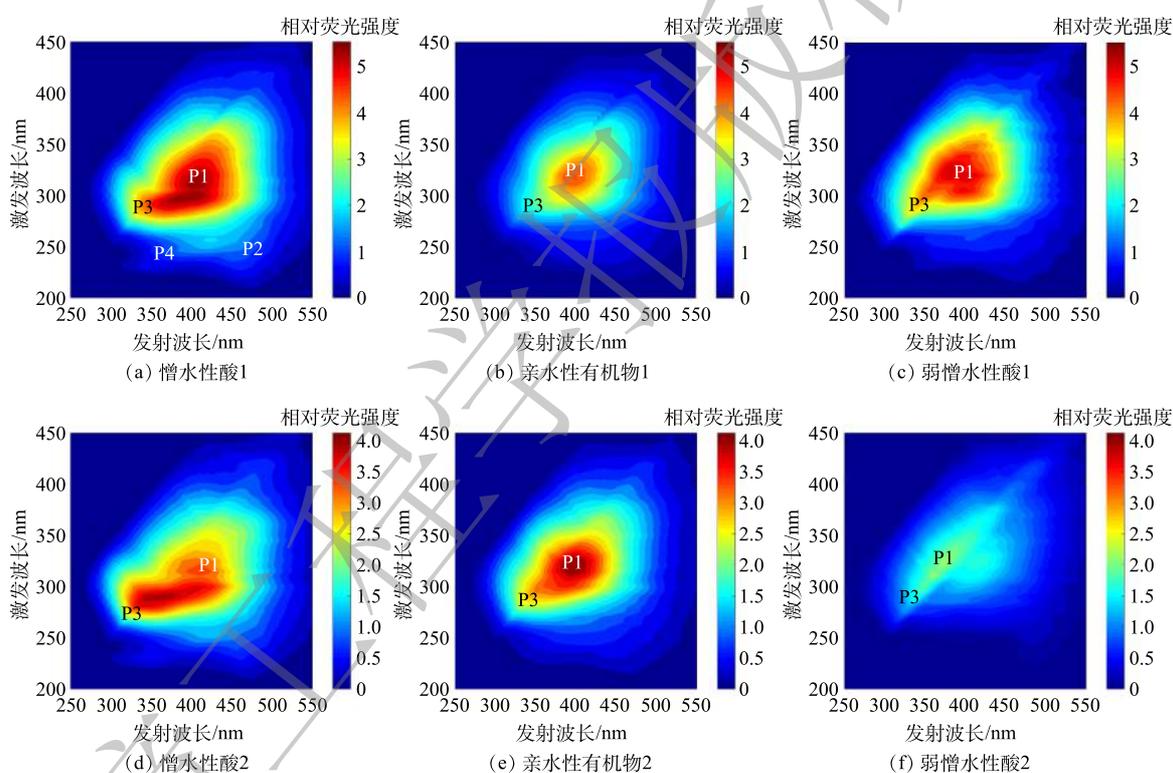
图 5 垃圾渗滤液中的 DOM 组分

Fig. 5 DOM components in landfill leachate

类、糖类化合物等^[27-28]。LC和树脂分离均能展示这一有机物特征，且表现出相同的变化规律。但经树脂分离的有机物并未检出LC分析中出现的BP组分。而且，树脂分离的憎水性酸中主要的有机物为腐殖质^[27-28]，其与LC分离的HS、BB和LMWA性质相似，但比例变化规律相反，这可能与树脂分离方法的环节较多、存在不确定性有关。

2.5 渗滤液中不同有机物组分的三维荧光光谱特征

图6为垃圾渗滤液DOM各组分的三维荧光图谱。1期渗滤液中的憎水性酸组分的三维荧光图谱类似于渗滤液原液(图3(a))，憎水性类富里酸有机物(P1)和类色氨酸有机物(P3、P4)是憎水性酸的主要成分。通常认为憎水性有机物难以生物降解，但易生物降解的蛋白质类有机物(P3、P4)却保留在憎水性有机物中。结合LC结果可知，与蛋白质类有机物相对应的是BP组分，其对应分子质量接近20 kDa(图1)，如此大的分子质量说明有机物具有较长的碳链骨架，导致其水溶性降低，容易被树脂分离到憎水性酸组分中。在2种渗滤液的憎水性酸中，P1和P3相反的强度特征恰好说明不同填埋时期易降解和难降解有机物之间此消彼长的变化规律。



注:P1~P4分别为可见区类富里酸、紫外区类腐殖酸、高激发区类色氨酸和低激发区类色氨酸。

图6 垃圾渗滤液各DOM组分的三维荧光图谱

Fig. 6 Three-dimensional fluorescence spectra of DOM components in landfill leachate comprises

亲水性有机物仅表现出较强的富里酸P1峰，但LC中的极低UVD响应值表明亲水性有机物基本不含类富里酸。其可能的原因是，树脂分离无法将绝大部分类富里酸有机物富集于憎水性酸，这是树脂分离法的固有弊端。亲水性有机物的占比较高(图5)，但无显著的荧光峰出现，说明树脂分离的亲水性有机物荧光和UV响应很弱，可能包含醇、醛、酸和小分子脂肪酸等化合物。

2种渗滤液均分离出15%左右的弱憎水性酸，此类物质主要指一些相对分子质量较低的易降解有机物或溶解性微生物代谢产物，因此，1期渗滤液的荧光峰强度更高，这与LC分析中各组分的变化规律相似。

2.6 臭氧氧化对有机物特性的影响

1) TOC、 UV_{254} 和电导率的变化。图 7 为臭氧氧化后有机物的变化, a 为 $O_3/TOC(w:w)=3$, b 为 $O_3/TOC(w:w)=6$ 时的结果。反应 30 min 后, TOC、 UV_{254} 及电导率均降低。臭氧与总有机碳比例由 3 增大到 6 时, 1 期垃圾渗滤液和 2 期垃圾渗滤液的 TOC 去除率分别由 1% 以下提高到 10.24% 和 3.55%。在此静态实验条件下, 一方面臭氧存在自分解, 会降低参与反应的臭氧量; 另一方面渗滤液组分复杂, 可能存在其他消耗臭氧的物质。这使得与有机物反应的臭氧量较少, 虽然臭氧有较高的氧化还原电位, 但要实现有机碳的彻底矿化也相当困难, 此结果与大部分研究中 TOC 去除率不高一致。这也意味着仅靠臭氧矿化有机物会产生相当高的处理成本。

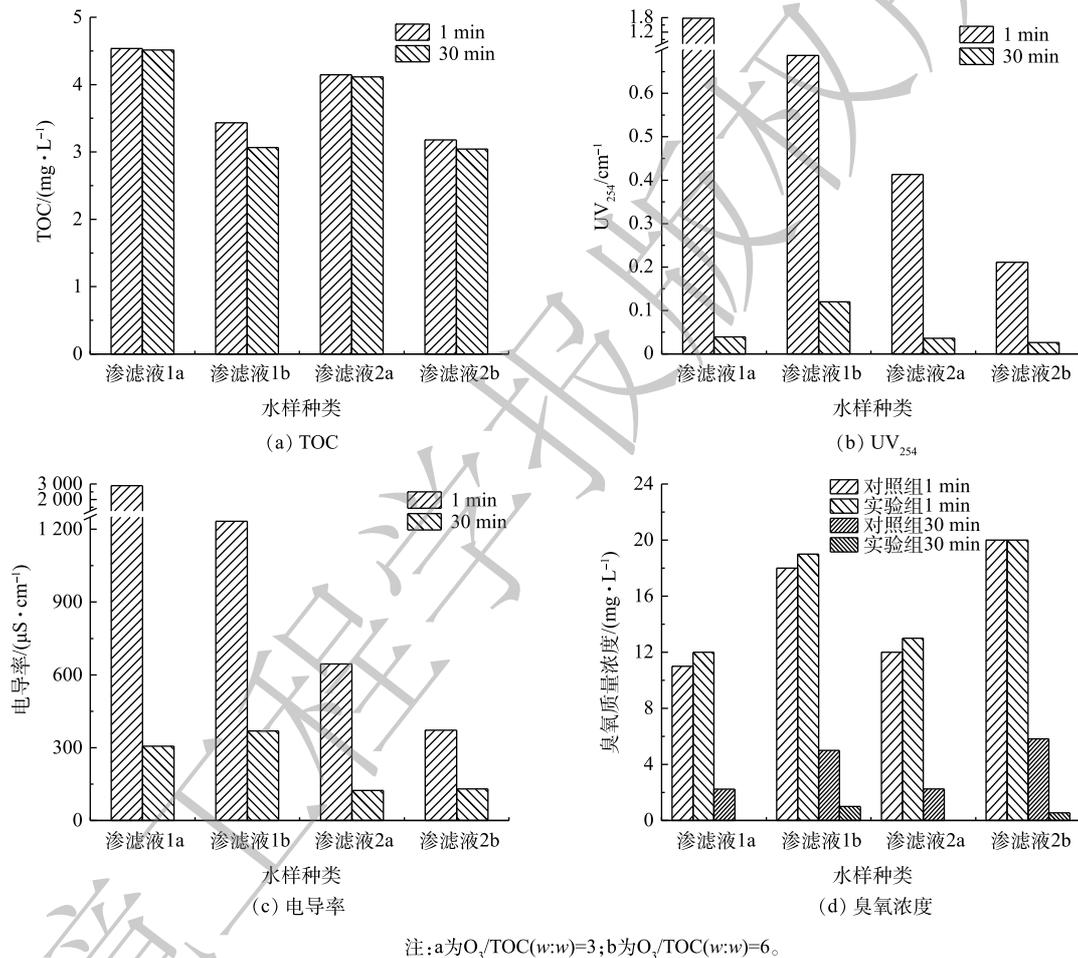
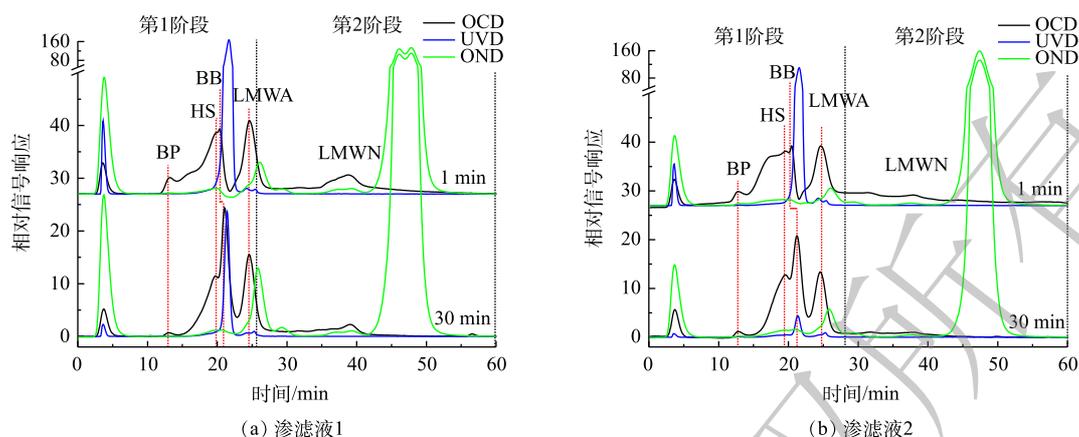


图 7 臭氧对垃圾渗滤液中的有机物的影响

Fig. 7 Effect of ozonation on the organics in landfill leachate

氧化对 UV_{254} 的去除与图 8 中 UV 的整体吸收显著降低相吻合, 说明臭氧可分解垃圾渗滤液中具有不饱和结构的有机物, 但仅仅是改变了其结构^[29]。有趣的是, 氧化后电导率的变化规律与 UV_{254} 的变化规律十分相似。电导率取决于溶液的离子组成和离子含量^[30], 其降低通常意味着带电粒子的减少。一方面, 可能因渗滤液呈碱性, 溶液中某些低价态金属离子氧化后可能形成高价态的不溶/难溶态金属氢氧化物, 如 Fe^{2+} 可形成 $Fe(OH)_3$ 导致溶液电导率降低。另一方面, 臭氧氧化后有机物结构发生变化, 金属离子与有机物的整合也可能随之改变, 并使电导率发生变化, 但本研究中尚未得出直接的实验证据。

2) 臭氧对有机物组分的影响。 $O_3/TOC(w:w)=6$ 时反应前后水样的 LC-OCD-OND-UVD 结果如图 8



注:第1阶段为BP、HS、BB和LMWA;第2阶段为LMWN。

图8 垃圾渗滤液的色谱图

Fig. 8 Chromatogram of landfill leachate

所示。由于与臭氧氧化能力相似的芬顿氧化可以彻底矿化部分LMWN^[13,31],所以在30 min后,2种渗滤液中DOC仅有略微降低。氧化后虽然DOC变化不明显,但所有组分的UV₂₅₄值显著下降,与图7中TOC和UV₂₅₄变化规律一致,说明较低的臭氧投加量下,臭氧主要改变了有机物结构。

与图1相比,氧化1 min即可使BP组分的OCD响应显著降低,30 min后基本消失,说明臭氧可迅速分解BP组分。随着氧化时间延长,BB峰值显著升高且停留时间略微延长(30 min,图8),这说明易降解的BP和难降解的少量HS最终被氧化为分子质量更小的类腐殖质有机物,这与AFTAB等^[13]在氧化渗滤液时发现生成新氧化产物的结果一致。

UV吸收的变化表明有机物在短时间内接触臭氧时,产生了具有较高的UV吸收特性的有机物,但其机理尚不清楚。由图1和图8对比可见,氧化后LMWA的UVD响应降低,说明杂环有机物中的不饱和结构遭到破坏,但碳元素仍旧存在。氧化后BP和LMWA组分的OND响应峰也消失,但在LMWA峰后出现了新的OND响应峰。一方面,说明LMWA仅仅是有机物结构遭到破坏,大部分有机物的分子质量并未降低,因此,其OCD响应基本无变化。OND响应的延后意味着在结构破坏过程中,生成了分子质量更小且含氮的LMWA和LMWN。另一方面,也可能是BP组分的分解直接生成了小分子含氮有机物。

3 结论

1) 憎水性腐殖质类(60%)和亲水性小分子有机物(28%)是中晚期垃圾填埋场渗滤液中有机物的主要组分,低填埋龄渗滤液含有较高(28%)的BP组分。老龄渗滤液有机物具有较高的N/C比,难以生物降解。

2) 三维荧光光谱分析结果表明,2种渗滤液均在可见光区类富里酸和紫外区类腐殖酸区出现较强荧光峰,且随着填埋时间的增加,有机物腐殖化程度更高,导致在此区域的荧光强度会更高。

3) 较低投加量实验条件下(O₃/TOC=3和6),TOC的去除率降低约4%~10%,臭氧可矿化部分LMWN组分并使分子质量小于BP组分的有机物含量有所增加,这提高了可生物降解性。

参考文献

- [1] YU M, XI B, ZHU Z, et al. Fate and removal of aromatic organic matter upon a combined leachate treatment process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126157.

- [2] SILVA T F C V, VIEIRA E, LOPES A R, et al. How the performance of a biological pre-oxidation step can affect a downstream photo-Fenton process on the remediation of mature landfill leachates: Assessment of kinetic parameters and characterization of the bacterial communities[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 175: 274-286.
- [3] MÜLLER G T, GIACOBBO A, DOS SANTOS CHIARAMONTE E A, et al. The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process[J]. *Waste Management*, 2015, 36: 177-183.
- [4] ISKANDER S M, ZHAO R, PATHAK A, et al. A review of landfill leachate induced ultraviolet quenching substances: Sources, characteristics, and treatment[J]. *Water Research*, 2018, 145: 297-311.
- [5] ZHAO R, GUPTA A, NOVAK J T, et al. Evolution of nitrogen species in landfill leachates under various stabilization states[J]. *Waste Management*, 2017, 69: 225-231.
- [6] 贾陈忠, 王焰新, 张彩香, 等. 垃圾渗滤液中溶解性有机物组分的三维荧光特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(6): 1575-1579.
- [7] HUO S, XI B, YU H, et al. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(4): 492-498.
- [8] ZHANG C, LIU J, YANG X, et al. Degradation of refractory organics in biotreated landfill leachate using high voltage pulsed discharge combined with TiO₂[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 326: 221-228.
- [9] YANG X, MENG L, MENG F. Combination of self-organizing map and parallel factor analysis to characterize the evolution of fluorescent dissolved organic matter in a full-scale landfill leachate treatment plant[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 654: 1187-1195.
- [10] BALLESTEROS S G, COSTANTE M, VICENTE R, et al. Humic-like substances from urban waste as auxiliaries for photo-Fenton treatment: A fluorescence EEM-PARAFAC study[J]. *Photochemistry Photobiology Science*, 2017, 16(1): 38-45.
- [11] JUNG C, DENG Y, ZHAO R, et al. Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances (UVQS) from municipal landfill leachate: Fenton process versus ozonation[J]. *Water Research*, 2017, 108: 260-270.
- [12] LU F, CHANG C, LEE D, et al. Dissolved organic matter with multi-peak fluorophores in landfill leachate[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(4): 575-582.
- [13] AFTAB B, HUR J. Unraveling complex removal behavior of landfill leachate upon the treatments of Fenton oxidation and MIEX® via two-dimensional correlation size exclusion chromatography (2D-CoSEC)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362: 36-44.
- [14] 席北斗, 何小松, 赵越, 等. 填埋垃圾稳定化进程的光谱学特性表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(9): 2475-2479.
- [15] HUBER S A, BALZ A, ABERT M, et al. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND)[J]. *Water Research*, 2011, 45(2): 879-885.
- [16] ZHANG X, GUO J, WANG L, et al. In situ ozonation to control ceramic membrane fouling in drinking water treatment[J]. *Desalination*, 2013, 328: 1-7.
- [17] HE W, HUR J. Conservative behavior of fluorescence EEM-PARAFAC components in resin fractionation processes and its applicability for characterizing dissolved organic matter[J]. *Water Research*, 2015, 83: 217-226.
- [18] XING M, LI X, YANG J, et al. Changes in the chemical characteristics of water-extracted organic matter from vermicomposting of sewage sludge and cow dung[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 205-206: 24-31.
- [19] GUPTA A, ZHAO R, NOVAK J T, et al. Variation in organic matter characteristics of landfill leachates in different stabilisation stages[J]. *Waste Management & Research*, 2014, 32(12): 1192-1199.
- [20] WANG F, HUANG Y, ZHUO X, et al. Molecular-level transformation characteristics of refractory organics in landfill leachate during ozonation treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 141558.
- [21] 肖骁, 何小松, 席北斗, 等. 垃圾填埋水溶性有机物组成、演化及络合重金属特征[J]. *环境科学*, 2017, 38(9): 3705-3712.
- [22] BAKER A, CURRY M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills[J]. *Water Research*, 2004, 38(10): 2605-2613.

- [23] RODRÍGUEZ-VIDAL F J, GARCÍA-VALVERDE M, ORTEGA-AZABACHE B, et al. Characterization of urban and industrial wastewaters using excitation-emission matrix (EEM) fluorescence: Searching for specific fingerprints[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 263: 110396.
- [24] 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(2): 347-351.
- [25] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [26] JIANG C, YUAN Y, SUN Z, et al. Effect of hydrostatic pressure and pH value on the three-dimensional fluorescence spectrum of tyrosine solution with various concentrations of copper ion[J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 135: 42-46.
- [27] KANG K, SHIN H S, PARK H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications[J]. *Water Research*, 2002, 36(16): 4023-4032.
- [28] 张海云, 李爱民, 郑凯. 城市污水二级生化出水中溶解性有机物的特性及其深度处理研究[J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(2): 71-75.
- [29] 杜安静, 范举红, 刘锐, 等. 单级和两级串联臭氧-生物活性炭深度处理垃圾渗滤液比较研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(11): 4154-4160.
- [30] 李湘溪, 吴超飞, 吴海珍, 等. 焦化废水处理过程中盐分变化及其影响因素[J]. *化工进展*, 2016, 35(11): 3690-3700.
- [31] ZHAO X, WEI X, XIA P, et al. Removal and transformation characterization of refractory components from biologically treated landfill leachate by $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ and Fenton oxidation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 116: 107-113.

(责任编辑: 曲娜)

Characteristics of organic matter in landfill leachate and the effect of ozonation on its structure

FU Yujie^{1,2}, LI Simin¹, YANG Hui^{1,2}, GUO Jianning^{2*}, ZHONG Runsheng², XIAO Feng³

1. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China

2. Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen 518172, China

3. School of Water Resources and Hydropower Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

*Corresponding author, E-mail: guojn08@163.com

Abstract The mature and young landfill leachates were selected to analyze the characteristics of organic matters and the effect of ozonation on its structure. The size-exclusion with organic carbon detection, organic nitrogen detection and ultraviolet visible detection (LC-OCD-OND-UVD), UV-vis spectrum, three-dimensional fluorescence spectrum and resin separation technology were used to investigate the characteristics of the organic matters in different landfill leachate. The results showed that the hydrophobic humics represented by fulvic-like substances and the hydrophilic low molecular neutral organics were the main components of the organic matters in two types of landfill leachate. The proportions of the components increased to 60% and 28% with the increase of landfill age, respectively. The significant characteristic of the organic matter in the young leachate was the high content (28%) of biopolymer (BP) component. Most of the BP could be decomposed by ozonation and some of humic-like organic matter was generated simultaneously. However, only low removal rates (<10%) of the total organic carbon (TOC) occurred. The small molecular weight humics-like acid (LMWA) with heterocyclic structure containing nitrogen was the most difficult to be mineralized, thus it cannot be decomposed at low ozone dosage. The combination of LC-OCD-OND-UVD with other methods is an effective strategy for the characterization of the complicated organic components in landfill leachate. This provides a new perspective for the further understanding of ozonation process of organic matter.

Keywords landfill leachate; dissolved organic matter; humics; organic component; ozonation