

# 渗滤液生化出水 DOM 在深度混凝过程中的去除特征

王敬博<sup>1</sup> 张林楠<sup>1,†</sup> 李振山<sup>2</sup>

1. 沈阳工业大学理学院, 沈阳 110870; 2. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871; † 通信作者, E-mail: zln2277@263.net

**摘要** 采用3种高新絮凝剂,对采集自垃圾填埋场渗滤液处理工艺生化单元出水的样品进行3个阶段的深度混凝处理。采用紫外-可见光谱(UV-Vis)、三维荧光光谱(EEM)和电喷雾傅里叶变换离子回旋共振质谱(ESI FT-ICR MS)对3个阶段的样品中溶解有机物(DOM)进行表征,以此来探究 DOM 在混凝过程中的去除转化特征。UV-Vis 光谱分析结果表明,经过混凝处理,水中小分子物质的比例增大,腐殖化程度降低,缩合度降低。EEM 分析结果表明,经过混凝处理后,类蛋白质和类腐殖酸物质的去除效果十分显著。FT-ICR MS 分析结果表明,在不同的混凝阶段,絮凝剂去除的 DOM 有较强的选择性。最终出水残留的 DOM 主要是一些分子量较小、含有大量杂原子、具有较低不饱和度、O/C<0.3 和 H/C>1.5 的物质。

**关键词** 垃圾渗滤液; 生化单元出水; 溶解性有机物; 混凝

**中图分类号** X703

## Removal Features of DOM in Bio-Treated Effluents by Enhanced Coagulation Process

WANG Jingbo<sup>1</sup>, ZHANG Linnan<sup>1,†</sup>, LI Zhenshan<sup>2</sup>

1. Faculty of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870; 2. College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871; † Corresponding author, E-mail: zln2277@263.net

**Abstract** Three advanced flocculants were used to treat the biochemical treatment samples extracted from the landfill leachate. In order to explore the transformation characteristics of dissolved organic matter (DOM) in the process of coagulation, all the samples' DOM from three stages were characterized by ultraviolet-visible spectra (UV-Vis), three dimensional fluorescence spectra (EEM) and Fourier transform ion cyclotron resonance electrospray mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). UV-Vis spectra showed that the ratio of small molecules increased in water while both the humification degree and condensation degree reduced after coagulation. EEM suggested that the removal efficiency of protein and humic acid substances were very high after coagulation. FT-ICR MS indicated that there was a strong selectivity of flocculants for the removable DOM in different stages of coagulation. DOM in the final residual water was mainly smaller molecular weight, containing impurity atoms with low unsaturation, O/C<0.3, and H/C>1.5.

**Key words** landfill leachate; biochemical unit effluent; dissolved organic matter (DOM); coagulation

垃圾渗滤液是一种含有大量不易被生物降解的富含有机物的污水,含腐殖酸和富里酸类等溶解性有机物(dissolved organic matter, DOM)以及高浓度的氨氮、重金属、氯代有机物和无机盐等<sup>[1-4]</sup>。因

此,垃圾渗滤液必须经过处理,达标后才能排放。DOM 在垃圾渗滤液中占很大比例,约占总有机物的 85%<sup>[5-7]</sup>。所以,对于 DOM 的研究具有十分重要的意义。

辽宁省教育厅科学技术研究项目(201764136)资助

收稿日期: 2017-03-01; 修回日期: 2017-05-31; 网络出版日期: 2018-05-10

我国在渗滤液处理中普遍采用“预处理+生物处理+深度处理”的组合工艺<sup>[8]</sup>,其中深度处理主要以膜分离技术为主。然而,膜过滤并不是真正地去去除污染物,而是将其浓缩富集,虽然经过处理后往往可以达到良好的污染物去除效果,但是仍然存在膜浓缩液无法妥善处理、膜分离工艺运行不稳定等诸多问题<sup>[9]</sup>。

混凝是一种十分传统且经典的水处理工艺,对水中的 DOM 具有显著的去除效果<sup>[10]</sup>。本研究使用 3 种高新絮凝剂,对采集自垃圾填埋场渗滤液处理工艺生化单元出水的样品进行 3 个阶段的深度混凝处理,并采用紫外-可见光谱(UV-Vis)、三维荧光光谱(EEM)和傅里叶变换离子回旋共振质谱(ESI FT-ICR MS),对 3 个阶段的样品中的 DOM 进行表征,以此探究混凝过程中的去除转化特征。本文研究结果对开发、优化新型渗滤液处理工艺有积极的指导意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品制备与萃取

垃圾填埋场渗滤液处理工艺生化单元出水(以下简称原水)的样品取自北京市永合庄卫生填埋场的渗滤液处理单元。取样时间为 2016 年 6 月。永合庄卫生填埋场占地 14.5 公顷,2008 年开始正式运行,垃圾填埋量为 2500 吨/日,实验使用的原水取自 MBR 膜机组。

采用实验室混凝烧杯实验(jar test)模拟渗滤液处理工艺混凝单元,分为 3 个阶段: A 阶段使用絮凝剂  $\alpha$ , B 阶段同时使用絮凝剂  $\beta$  和  $\gamma$ ,出水阶段调节 pH 至 7 左右。 $\alpha$  为红褐色液体,  $\beta$  为黑色粉末状固体,  $\gamma$  为白色晶体。实验方法和絮凝剂参考文献[11–18]。絮凝剂投加量分别为  $\alpha$  浓度为  $1.5 \text{ L/m}^3$ ,  $\beta$  浓度为  $17.5 \text{ kg/m}^3$ ,  $\gamma$  浓度为  $3.5 \text{ kg/m}^3$ 。采集各阶段经过混凝处理后的水样。样品共 4 种(原水、A、B、出水),所有样品使用  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜(津隆,天津)过滤,  $4^\circ\text{C}$  避光保存。

固相萃取主要用于 FT-ICR MS 的分析。按照 Koch 等<sup>[19]</sup>和 Cortes-Francisco 等<sup>[20]</sup>的操作方法,将溶解有机物萃取富集到甲醇(色谱级,美国 Fisher 公司)中。固相萃取柱(Sep-pak C18; 1 g, 6 mL)来自美国 Waters 公司。

### 1.2 紫外-可见光谱分析

将所有的样品配制成 DOM 溶液,其 DOC (dis-

solved organic carbon)值约为  $10 \text{ mg/L}$ ,记录 DOC 精确值。pH 调节为 7 左右,以超纯水作为参比,进行紫外-可见光谱扫描。扫描所用仪器为 UV-1800 型紫外-可见光分光光度计(日本岛津公司)。光谱条件:光度模式为 Abs,扫描速度为慢速,扫描范围  $200\sim600 \text{ nm}$ ,光谱带宽  $2 \text{ nm}$ ,采样间隔  $1 \text{ nm}$ ,样品池为  $1 \text{ cm}$  石英比色皿。

分别读取特定波长在 254, 356, 300, 400, 253 和  $203 \text{ nm}$  下的吸光度值,并计算  $\text{SUVA}_{254}$  ( $\text{SUVA}_{254} = \text{UV}_{254} \times 100 / \text{DOC}$ )以及  $E_{254}/E_{356}$ ,  $E_{300}/E_{400}$  和  $E_{253}/E_{203}$  的值。

### 1.3 EEM 分析

将所有样品配制成 DOC 为  $10 \text{ mg/L}$  左右的溶液, pH 调节为 7 左右,以超纯水作为参比,进行三维荧光光谱扫描。扫描所用仪器为 Cary Eclipse 型的荧光光度计(美国 Varian 公司)。光谱条件:仪器光源为  $150 \text{ W}$  氙灯, PMT 电压为  $600 \text{ V}$ ,激发波长为  $200\sim450 \text{ nm}$ ,发射扫描波长为  $250\sim600 \text{ nm}$ ,激发和发射狭缝宽度为  $5 \text{ nm}$ ,激发扫描间隔  $5 \text{ nm}$ ,发射波长扫描间隔  $1 \text{ nm}$ ,扫描速度为  $6000 \text{ nm/min}$ ,样品池为  $1 \text{ cm}$  石英比色皿。相关分析方法见文献[21–22]。

### 1.4 ESI FT-ICR MS 分析

使用的仪器型号为 Solarix XR (德国 Bruker 公司),使用超纯水进行空白参比。参数如下:磁场强度  $9.4 \text{ T}$ ,分析池为无限池,使用电喷雾(ESI)离子源。进样速度为  $3 \mu\text{L/min}$ 。负离子模式,发射电压  $4.0 \text{ kV}$ ,毛细管引入电压  $4.0 \text{ kV}$ ,毛细管出口端电压  $-500 \text{ V}$ 。源六级杆停留时间  $0.1 \text{ s}$ ,碰撞池停留时间  $0.2 \text{ s}$ 。扫描质量范围  $m/z=100\sim2000$ ,采样点数为  $1 \text{ M}$ ,扫描叠加次数为 128 次。使用甲酸钠溶液进行外部校准。相关分析方法见文献[23–26]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外-可见光谱分析

各阶段样品的紫外-可见光谱见图 1。

从图 1 可见,所有测试样品均产生形状相似的光谱图,自  $400 \text{ nm}$  开始,随着波长的减少,吸收强度逐渐增加,这是由于含有大量重叠的发色基团。在  $200\sim250 \text{ nm}$  处有较大的波动。在  $300 \text{ nm}$  处,随着处理阶段的增加而有明显的凸起,说明混凝的去除效果具有一定的选择性,导致曲线的一部分发生变化。从整体上看,相比文献[27]的渗滤液图谱吸

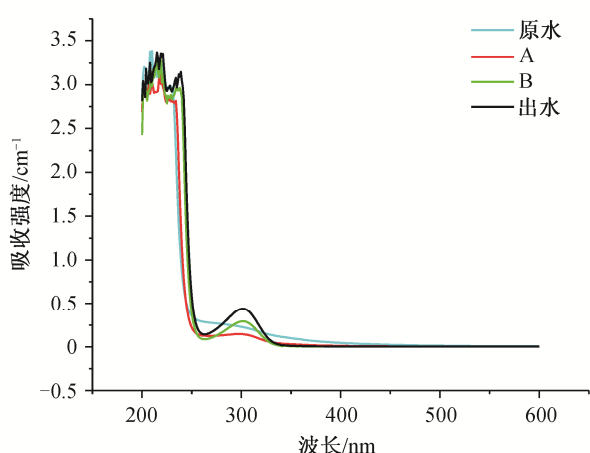


图 1 原水、A、B、出水的紫外扫描曲线  
Fig. 1 UV spectra of raw, A, B and effluent

收强度较低,说明含有机物种类较少。

由于各个阶段的曲线相似程度较高,不能清晰地表征各阶段溶解有机物的变化。通过一些与特定峰吸收强度相关的指标,可以在一定程度上了解分子结构的特征。 $SUVA_{254}$ 可以反映溶液中溶解有机物的芳香性程度,其值越大,芳香性程度越高<sup>[28]</sup>。 $E_{254}/E_{356}$ 值越大,溶液中小分子的数量就越大<sup>[29]</sup>。 $E_{300}/E_{400}$ 值随腐殖化程度的增大而降低。 $E_{253}/E_{203}$ 则与含羧基、羰基等不饱和基团有机物的比例有关,其值越小,不饱和基团的比例越小。各个阶段相关指标见表 1。

从表 1 可以看出, $SUVA_{254}$ 值随着处理阶段的增加而逐渐下降,样品中芳香性有机物持续减少,说明混凝对芳香性有机物的处理效果显著,且 A 阶段优于 B 阶段。在出水阶段,pH 发生变化后数值有所回升,根据文献[30],在废水中加入酸后,溶解有机物的色度、疏水性、芳香性及分子质量与之前相比有所下降,即色度高、疏水性和芳香性强,分

表 1 原水、A、B 和出水在絮凝处理后紫外-可见光谱参数变化

Table 1 Change of ultraviolet-visible adsorption spectra parameters of raw, A, B and effluent

样品 种类	测定指标			
	$SUVA_{254}$ ( $L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$ )	$E_{254}/E_{356}$	$E_{300}/E_{400}$	$E_{253}/E_{203}$
原水	3.10	3.55	5.20	0.1013
A	1.83	6.32	13.18	0.0586
B	1.80	44.00	145.5	0.0700
出水	2.58	30.40	109.75	0.1129

子量大的有机物质在 pH 下降后能够从水中析出而被去除。 $E_{254}/E_{356}$ 和  $E_{300}/E_{400}$ 值在经过处理后都有十分明显的提升,说明混凝对大分子、腐殖化较高的有机物有显著的去除效果,且 B 阶段优于 A 阶段。 $E_{253}/E_{203}$ 在 A 阶段有显著的下降,在随后的阶段逐渐升高,说明 A 阶段中的  $\alpha$  絮凝剂更擅长去除含羟基、羧基等缩合度较高的有机物。从总体上看,经过混凝处理后,处理效果明显,水质有了较大改善。

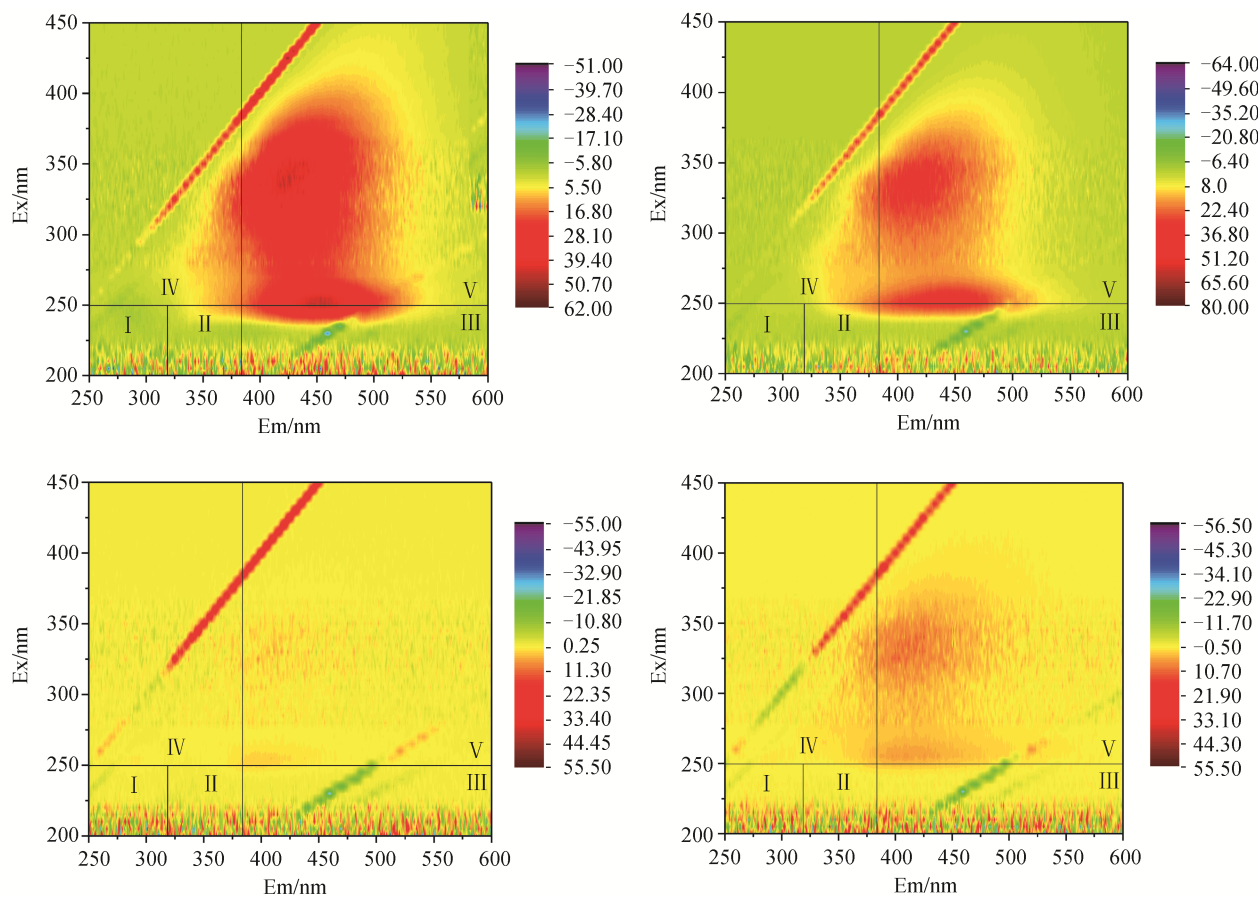
## 2.2 EEM 分析

各个阶段的三维荧光光谱见图 2,各区域组分占比见图 3。

从图 2 可以看到,原水在  $Ex=300\sim375$  nm,  $Em=375\sim475$  nm 和  $Ex=225\sim275$  nm,  $Em=375\sim480$  nm 两处有强吸收峰。据文献[31],这两处分别为类富里酸峰和类腐殖质峰。经过絮凝处理后,吸收峰明显减弱,B 阶段的减弱幅度最大,已经无法分辨吸收峰。在出水阶段吸收峰重新出现,但强度仍然很弱。从图 3 可以看到各区域的占比情况。原水中的类腐殖酸物质含量接近 80%,其次是类富里酸物质,约为 10%。由于原水来自生化单元,所以易降解的蛋白质类物质含量较少。A 阶段的去除效果较弱,尤其是类富里酸和类溶解性微生物产物的含量几乎没有发生改变。B 阶段有显著的去除效果,类腐殖酸类的去除率达到 91.01%。在出水阶段,仍然因为调节 pH 使溶液接近中性,导致各类区域均有回升。在整个过程中,类腐殖酸类也达到 86.85% 的去除率,说明 B 阶段  $\beta$  和  $\gamma$  絮凝剂对类腐殖酸类物质有较强的选择性。

通过一些荧光参数,可以更精确地反映样品中荧光物质的性质。腐殖化指数 HIX (humification index)反映 DOM 的腐殖化程度,其值越大,腐殖化程度越高。荧光指数 FI (fluorescence index)反映水体的污染程度,FI 大于或接近 1.8,说明水体中的溶解有机物来自微生物的降解,主要与人为有机污染源有关;当 FI 小于或接近 1.3 时,主要源自天然陆源。 $\beta:\alpha$  值反映 DOM 的新鲜程度,其值越大,新产生的 DOM 越多<sup>[11]</sup>。各个阶段的参数见表 2。

从表 2 可以看出,经过混凝处理后,HIX 值有明显的下降,尤其自 B 阶段开始,其值约为 0。B 阶段的下降幅度远远大于 A 阶段,说明 B 阶段使 DOM 的腐殖化程度大大降低,这个结果与紫外-可见光谱的结果一致。原水的 FI 值远远大于 1.8,说



I 和 II 区为芳香族蛋白质区, 其分布在低激发波长( $Ex < 250$  nm)、低发射波长( $Em < 380$  nm)的区域; III 区为富里酸类区, 其分布在低激发波长( $Ex < 250$  nm)、高发射波长( $Em > 380$  nm)的区域; IV 区为溶解性微生物产物区, 其分布在高激发波长( $Ex > 250$  nm)、低发射波长( $Em < 380$  nm)的区域; V 区为腐殖酸类区, 其分布在高激发波长( $Ex > 250$  nm)、高发射波长( $Em > 380$  nm)的区域

图 2 原水、A、B 和出水的三维荧光光谱

Fig. 2 3D EEMs of raw, A, B and effluent

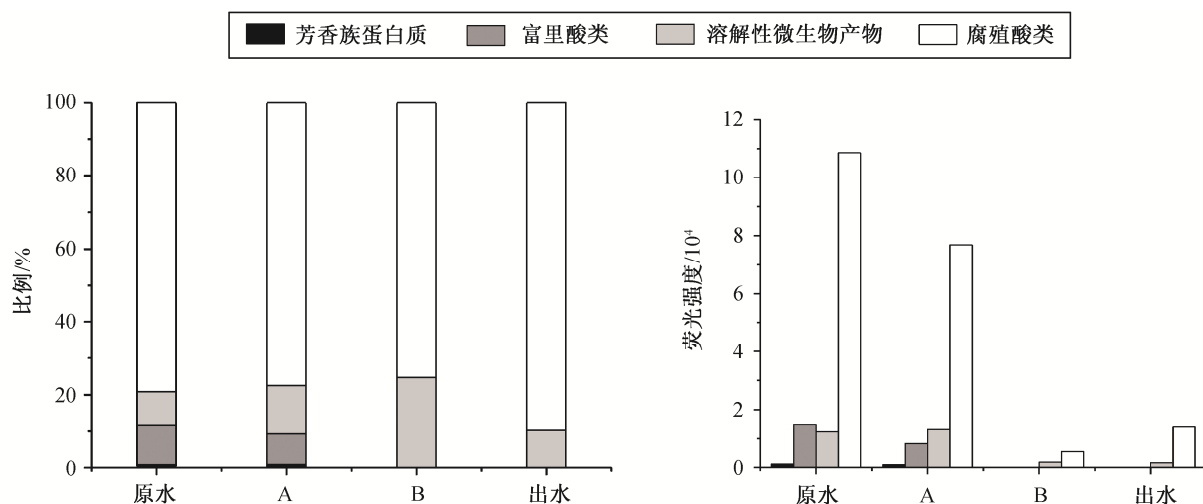


图 3 原水、A、B 和出水的各区域占比

Fig. 3 Distribution of the regions in EEMs of the sample raw, A, B and effluent

表 2 原水混凝处理后荧光光谱参数变化  
Table 2 Change of spectrophotometric parameters of raw  
after coagulation process

水样	HIX	FI	$\beta:\alpha$
原水	0.942	38.05	0.601
A	0.874	50.91	0.793
B	$\approx 0$	7.44	0.721
出水	$\approx 0$	33.41	0.642

明原水的水质较差。由于原水来自生化单元, DOM 主要来自微生物的降解。A 阶段由于絮凝剂  $\alpha$  的介入, 使得 FI 值更高, 推测可能是酸碱性的改变导致更多的 DOM 被析出。B 阶段 FI 值仍然明显降低。随着混凝阶段的增加,  $\beta:\alpha$  值不断升高, 在出水阶段略有下降, 但仍然高于原水。说明不同混凝阶段都对 DOM 的结构造成一定的改变, 这种改变在 A 阶段和出水阶段最显著。

## 2.3 ESI FT-ICR MS 分析

### 2.3.1 FT-ICR MS 图谱分析

各个阶段的 FT-ICR MS 图谱见图 4。各阶段质谱峰主要分布在 200~800 之间, 且随着反应进程的加深, 强度和范围逐渐减少, 说明在混凝过程中种类众多的有机物被去除掉。负离子 ESI 模式中,

仪器可电离组分的分子量较小, 且只能电离部分组分, 所以图谱中的相对分子量分布不能代表样品中的真实分子量分布。根据紫外可见光谱和 EEM 的分析结果, 可以确定样品中含较多的小分子化合物。这些小分子有机物之间可能并非通过共价键等紧密的化学键结合而成, 而是以范德华力、 $\pi$ - $\pi$  键以及氢键等较弱的作用力结合<sup>[32]</sup>。这些现象导致这些小分子有机物表现出的相对分子质量远大于其真实的相对分子质量<sup>[33-34]</sup>, 所以 FT-ICR MS 的分子量结果与有机物分子的真实状态更相符。

图 5 为图 4 质谱图中在  $m/z=417$  处的局部放大图。FT-ICR MS 质谱图中包含丰富的分子组成信息, 仅在 417 Da 处就区分出多个有机物的分子式。从图 5 可以清楚地看出, 随着混凝反应阶段数的增加, 解析出的有机物种类越来越少。这些有机物有个共同的特点, 即全部含偶数的 N 原子。局部的谱图的分子式结构在全谱图中有一定的代表性, 说明原水中的含氮化合物普遍存在, 且较难去除。

根据计算得出的参数见表 3。从纵向上看, 解析出的分子数量逐渐减少, 说明 DOM 得到去除。H/Cav 值在出水阶段迅速升高, 说明出水中 DOM

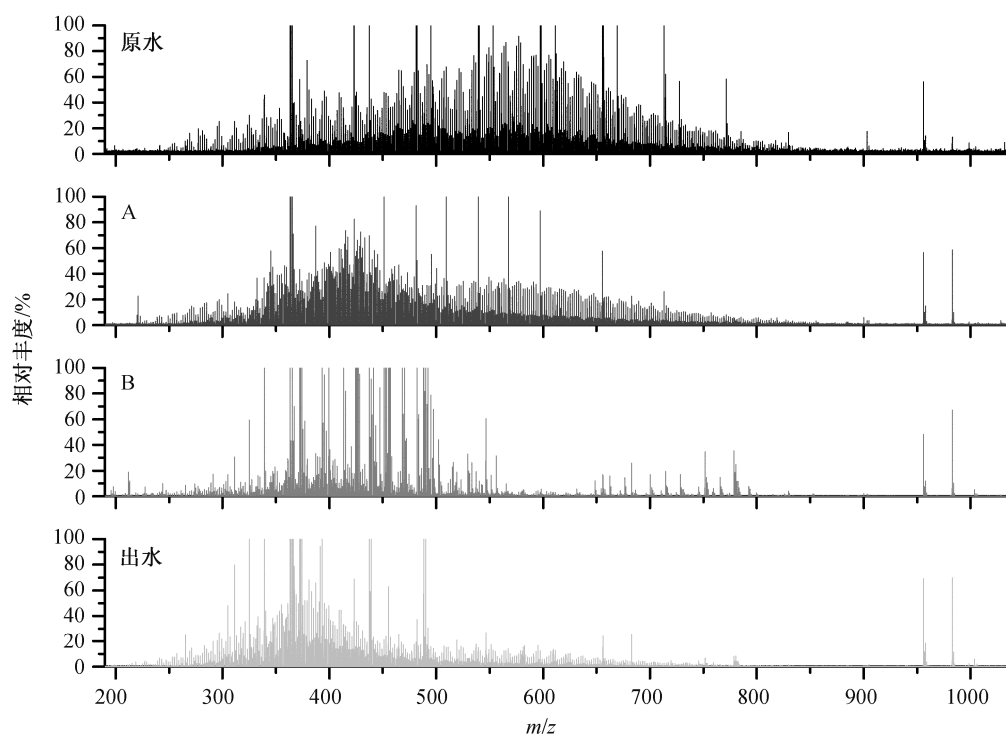


图 4 原水、A、B 以及出水在负离子模式下 ESI FT-ICR MS 谱  
Fig. 4 Negative ion mass spectrum of DOM in raw, A, B and effluent

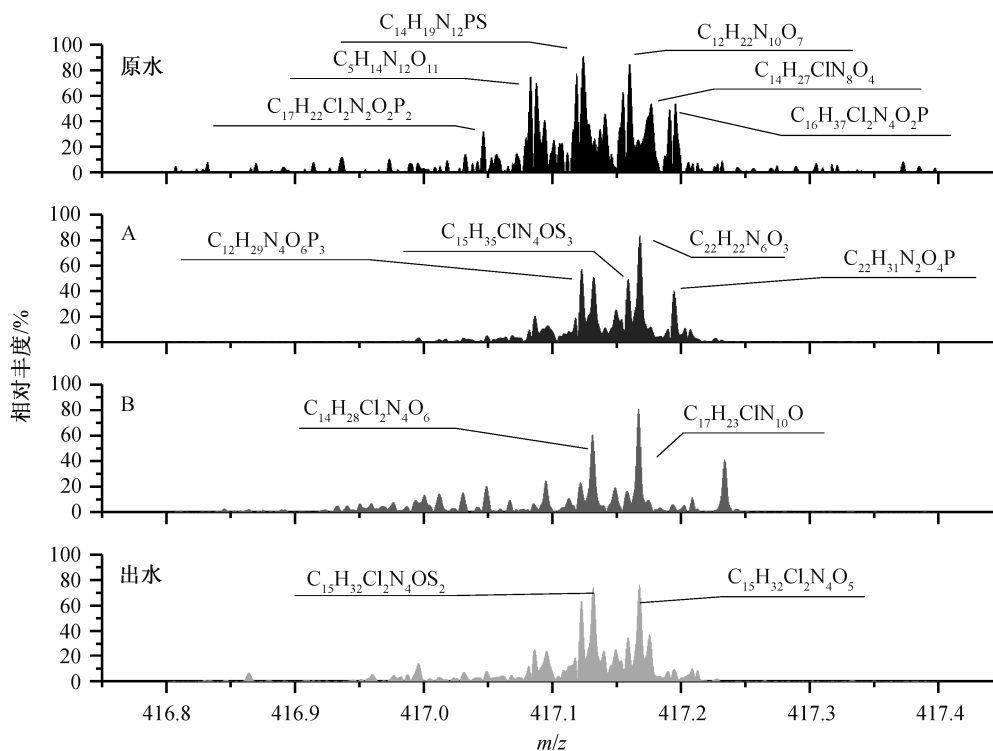


图 5 原水、A、B 和出水高分辨质谱在  $m/z = 417$  处的局部放大图  
Fig. 5 Mass scale-expanded mass spectra segments ( $m/z = 417$ ) of raw, A, B and effluent

表 3 原水、A、B 和出水在负离子模式下的谱图所分析出的分子式数量及其元素组成参数

Table 3 Molecular formula, quantity and element composition parameters of raw, A, B, and effluent in negative ion mode

样品	分子数量	H/Cav	O/Cav	N/Cav	S/Cav	P/Cav	Cl/Cav	DBEav
原水	354	2.092	0.181	0.521	0.056	0.054	0.055	5.720
A	365	2.090	0.063	0.617	0.158	0.059	0.065	5.967
B	176	2.057	0.035	0.420	0.142	0.041	0.029	4.602
出水	260	2.68	0.077	1.157	0.180	0.075	0.090	4.538

的缩合度较低;同时 O/Cav 值也较低,推测可能是氧碳比相对较高的有机物分子更容易被絮凝作用去除。而 N, S, P 和 Cl 这 4 个元素的相对含量全都上升,说明含这些元素的有机物较难被混凝去除。DBE 的逐渐降低也说明在混凝过程中 DOM 的缩合度逐渐降低。因此,出水中含有的都是 H/C 较高、O/C 较低、含大量杂原子的分子。从横向上看, A 阶段所有参数的变化幅度均较小,说明去除效果比较差。B 阶段参数的变化幅度较大, N/Cav, S/Cav, P/Cav, Cl/Cav 和 DBE 的变化趋势与 A 阶段相反。由于在 A 阶段使用无机絮凝剂, B 阶段使用无机-有机复合絮凝剂,因此两阶段所使用的絮凝剂对污染物的去除有各自的选择性。

### 2.3.2 杂原子化合物的分布特征及 DBE 分布

各个阶段杂原子化合物的种类及数量分布见图 6。可以看出, CIN, CINS 和 NSP 三类化合物在 DOM 中数量最多。其中, CIN 在混凝过程中较稳定,变化幅度较小,而 CINS 和 NSP 的去除效果较明显,且均在 B 阶段有较好的去除效果。其次,数量较多的 NS, NP 和 CINP 在混凝过程中也较为稳定。S, P, SP 和 CISP 这 4 种化合物的数量较少,推测是因为这类含有杂原子的官能团不易被负离子离子源电离,这些化合物只有同时含有非碱性氮或酸性含氧官能团才能被检测到<sup>[35]</sup>。总体来看,混凝对于杂原子化合物的去除效果较差,在 B 阶段则相对好一些,在出水中保留着种类数较多的杂原子化

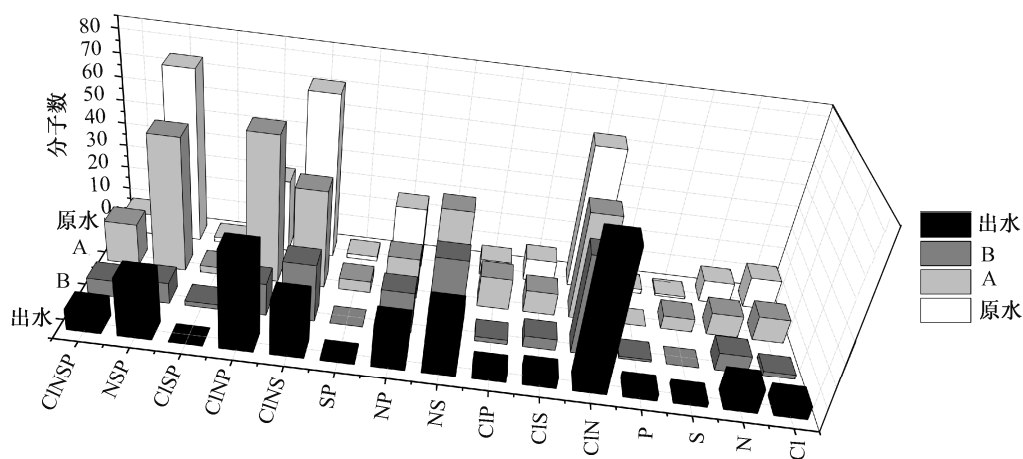


图 6 原水、A、B 和出水的杂原子相对分布

Fig. 6 Relative abundance of heteroatom classes in raw, A, B and effluent

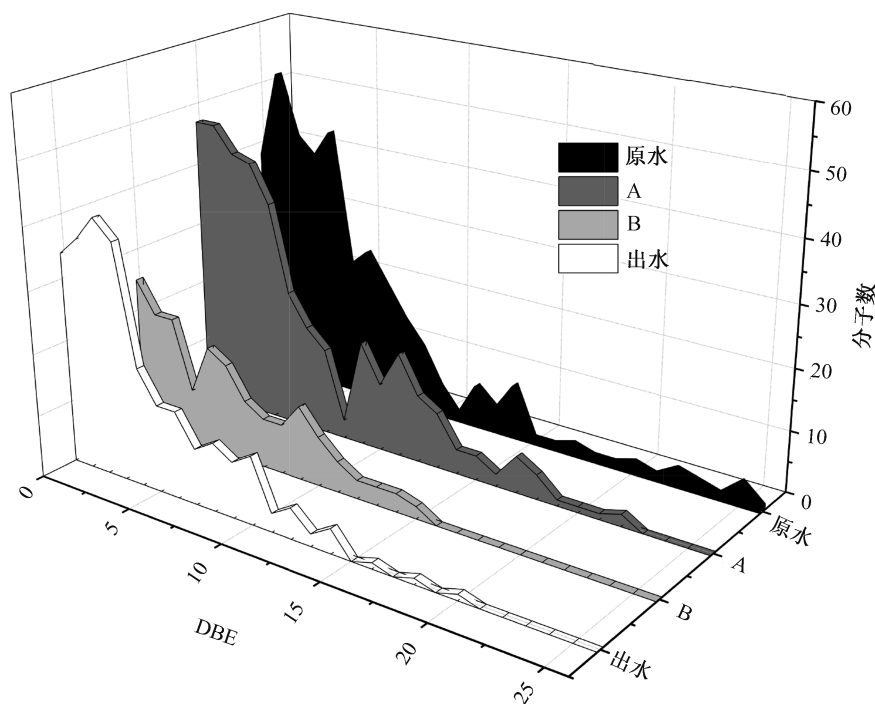


图 7 原水、A、B 和出水中分子 DBE 的分子数量分布

Fig. 7 The number of molecular of DBE in raw, A, B and effluent

合物。

图 7 和 8 分别为各阶段的 DBE 分子数量和 DBE 对碳数分布。从图 7 可以发现, 在 B 阶段, DBE 为 0~5 的分子数量大幅度减少, 但总体上几乎没有变化。结合图 8 来看, 在这个范围内的分子主要是碳数为 10 左右的物质。在 DBE 为 5~15 的范围内, 分子数量的减少幅度较大, 特别是与 A 阶段相比 B 阶段有明显的落差。在 DBE 大于 15 的范围内, 经过处理后在 B 阶段几乎无法检测到物质, 去除效果

最明显。从图 8 可以发现, 除 B 阶段外, 各个阶段的图像都有很高的相似性, 且在 DBE 为 0~5, 碳数为 10 左右处较为密集, 说明无论是生化反应还是对混凝反应, 都对这个范围内有机物分子的去除效果较差。从总体上来看,  $\beta$  絮凝剂对 DBE 较高的高缩合度物质去除效果较好。此外, 分子的 DBE 值和碳数是去除难易程度的重要参数。在 B 阶段中, 不同 DBE 数的分子数比其他阶段明显偏低, 说明该絮凝剂可有效去除较多种类的污染物。

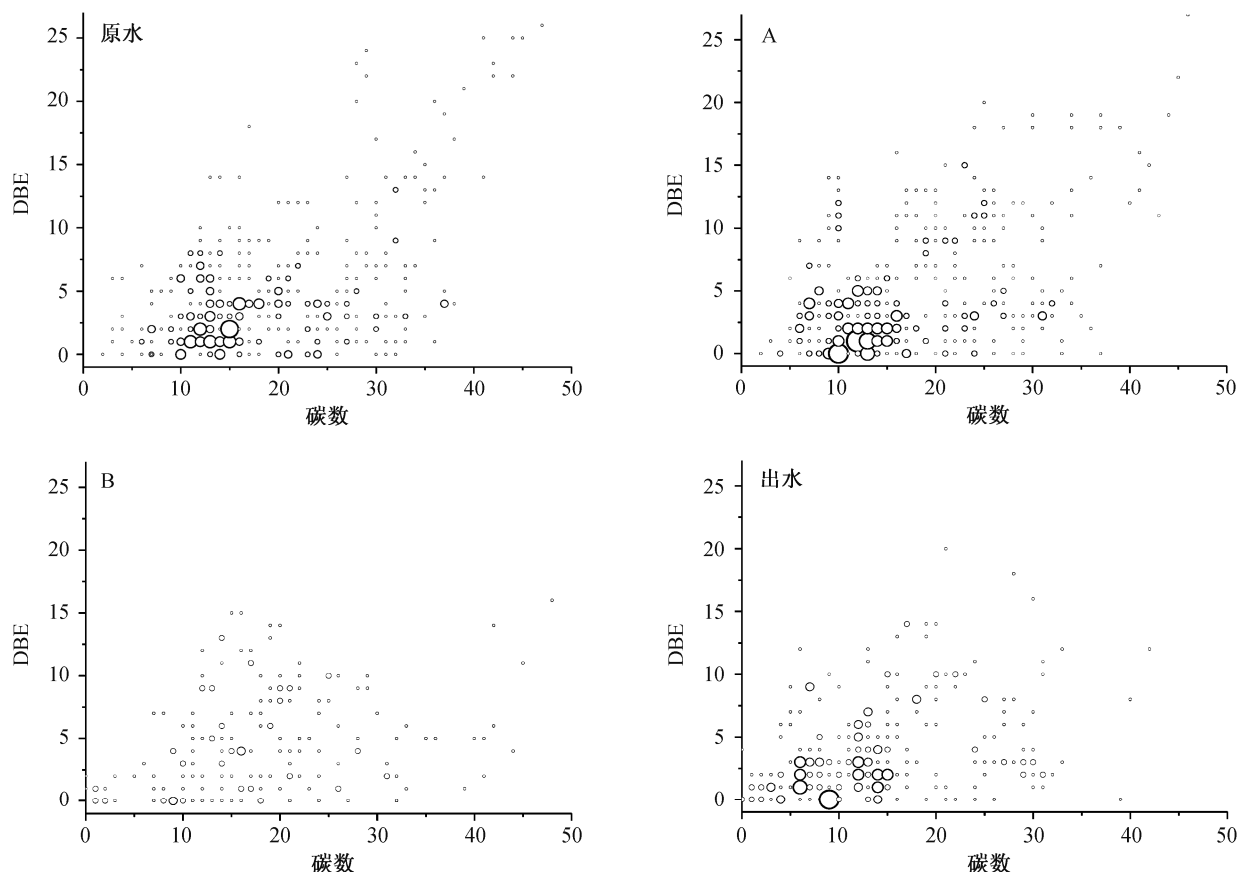


图 8 原水、A、B 和出水的 DBE 及碳数分布

Fig. 8 Abundance plots of DBE versus carbon number in raw, A, B and effluent

### 2.3.3 溶解有机物的 Van Krevelen 图特征

图 9 是各个阶段的 Van Krevelen 分析图, 气泡大小代表 N/C 的大小。各个阶段的物质组分占比见图 10。对比图 9 和 10 可以发现, 各个阶段的图中有着相似的特征, 均在碳数为 10 左右、DBE 为 5~10 之间有较多种类的化合物。反应程度较低的 A 阶段尤为明显, 与原水的分布特征接近。从总体来看, 脂类区内的有机物分子的去除效果较好。其他区检测到的分子数量变化幅度很少, 脂肪族类区的物质数量有所上升。蛋白质类区、单宁酸类区和木质素类区则几乎没有有机物分子, 这与其他文献 Van Krevelen 图的结果<sup>[20,29,32]</sup>略有不同。

有机物分子主要集中在脂类区, 并且数量和占比都有所下降, 但 N/C 却显著提高, 其中还有较多 O/C 为 0 的物质, 说明 A 阶段在去除 DOM 的同时还对其结构有较大的改变。图 10 更清晰地展现出 B 阶段对 DOM 强大的去除能力, 各个区域内的物质都明显减少。在出水阶段, 经过酸碱性的变化后, 图像再次呈现原水的特征, 但又稍有不同, 在

脂类区重新出现的物质大多数 N/C 比较高, 说明高 N/C 的物质更难被混凝去除。除此之外, A 阶段和出水阶段均出现 H/C 较高和 N/C 较高的物质, 说明原水中的物质受酸碱性的影响较大。根据以上分析, 推测 A 和 B 阶段起到互补的作用。

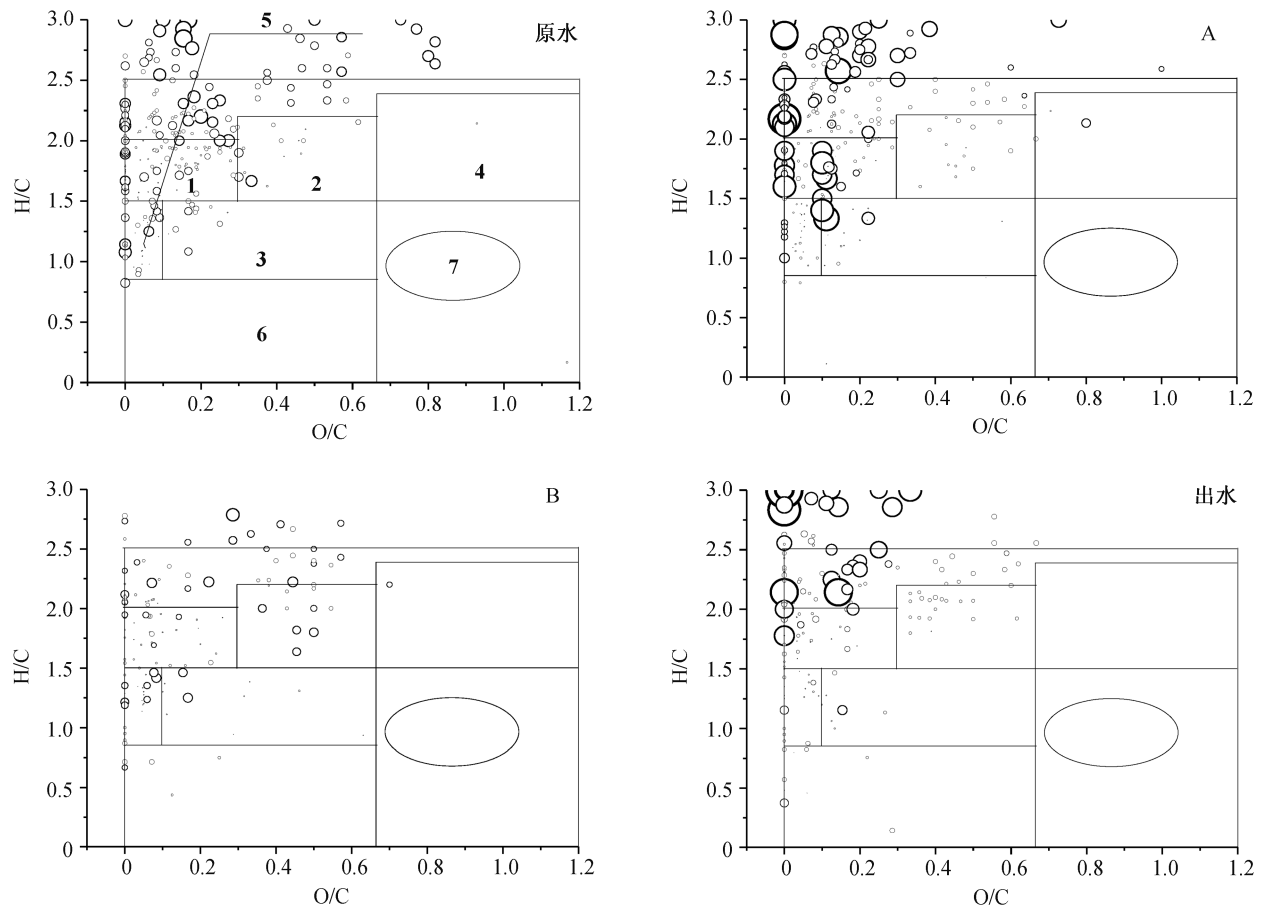
## 3 结论

本文通过紫外可见光谱、三维荧光光谱和傅里叶变换离子回旋共振质谱对样品中的 DOM 进行表征, 得到以下结论。

1) 在 A 阶段, 絮凝剂  $\alpha$  可以改变原水的酸碱性, pH 的变化可以在一定程度上去除水体中的芳香性物质, 使溶解有机物的性状发生一定程度的改变, 同时也对大分子、高不饱和度的有机物有较好的去除效果, 对杂原子化合物、小分子物质去除效果较差, 且对  $H/C=1.5\sim2.0$ ,  $O/C=0\sim0.3$  的有机物去除效果较好。

2) B 阶段能显著地去除样品中的类腐殖酸、类富里酸和类蛋白质物质, 对大分子、高不饱和度的





1. 脂类(lipids):  $H/C=1.5\sim2.0$ ,  $O/C=0\sim0.3$ ; 2. 脂肪族或蛋白质类(aliphatic/proteins):  $H/C=1.5\sim2.2$ ,  $O/C=0.3\sim0.67$ ; 3. 木质素或含羧基的脂肪族结构物质[lignins/carboxylic rich alicyclic molecules (CRAM)-like]:  $H/C=0.7\sim1.5$ ,  $O/C=0.1\sim0.67$ ; 4. 糖类(carbohydrates):  $H/C=1.5\sim2.4$ ,  $O/C=0.67\sim1.2$ ; 5. 不饱和烃类(unsaturated hydrocarbons):  $H/C=0.7\sim1.5$ ,  $O/C=0\sim0.1$ ; 6. 芳香烃类(Aromatic structures):  $H/C=0.2\sim0.7$ ,  $O/C=0\sim0.67$ ; 7. 单宁酸类(Tannin):  $H/C<1.5$ ,  $O/C>0.67$

图9 原水、A、B 和出水的 Van Krevelen 分析图

Fig. 9 Van Krevelen diagram of DOM in raw, A, B and effluent

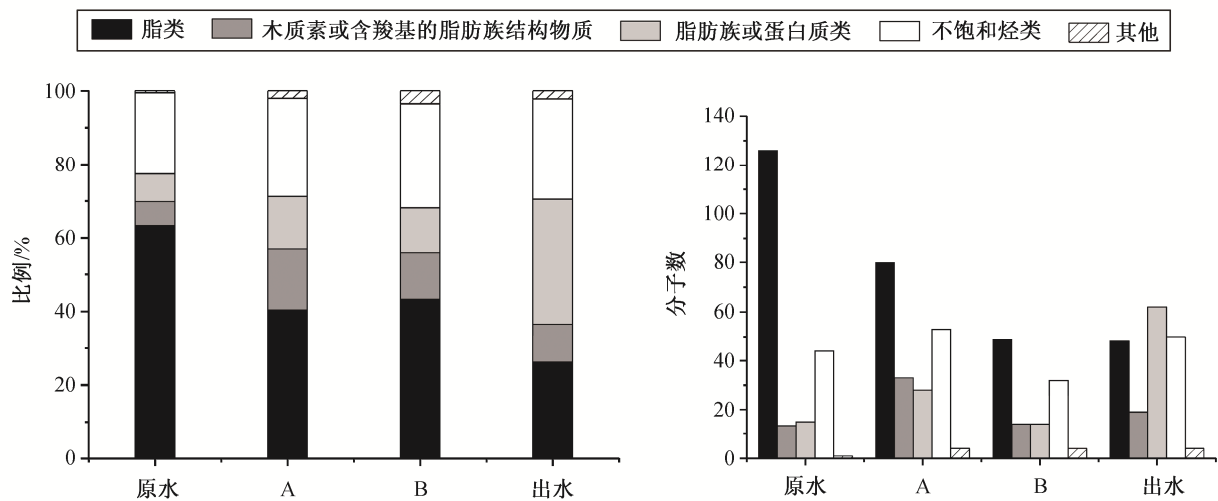


图10 原水、A、B 和出水中有机物主要生物化学组分的含量比例

Fig. 10 Distribution of the major biochemical classes in raw, A, B and effluent

含有羧基、羟基的有机物去除效果更显著,且对 DBE 为 10 左右的分子以及分子量在 450 Da 以上的分子有显著的去除效果,对低不饱和度和含大量杂原子的化合物(特别是含 Cl 化合物)的去除效果较差。

3) 在出水阶段,改变 pH 会在一定程度上改变水样中溶解有机物的性状,生成一部分不饱和基团。溶解有机物的不饱和度会提升,但是总有机碳却略有降低。残留的有机物主要是一些分子量较小、具有较低 DBE 的腐殖酸类物质。

### 参考文献

- [1] Bernard C, Colin J R, Le D D A. Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates: 2 Comparison of physico-chemical characteristics of landfill leachates with their toxicity determined with a battery of tests. *Chemosphere*, 1997, 35(11): 2783–2796
- [2] Marttinen S K, Kettunen R H, Sormunen K M, et al. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. *Chemosphere*, 2002, 46(6): 851–858
- [3] Pirbazari M, Ravindran V, Badriyha B N, et al. Hybrid membrane filtration process for leachate treatment. *Water Res*, 1996, 30(11): 2691–2706
- [4] Silva A C, Dezotti M, Sant'Anna G L Jr. Treatment and detoxication of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere*, 2004, 55(2): 207–214
- [5] 楼紫阳, 欧远洋, 赵由才, 等. 老港填埋场新鲜渗滤液性质研究. *环境污染与防治*, 2004, 26(1): 8–10
- [6] Pin J H, Jun F X, Li M S, et al. Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill. *Water Research*, 2006, 40(7): 1465–1473
- [7] Ki H K, Hyun S S, Heekyung P. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research*, 2002, 36(16): 4023–4032
- [8] 姜薇. 北京市生活垃圾渗滤液及浓缩液处理技术路线研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2013
- [9] Calabrò P S, Sbaffoni S, Orsi S, et al. The landfill reinjection of concentrated leachate: findings from a monitoring study at an Italian site. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3): 962–968
- [10] Vilg -Ritter A, Masion A, Boulang  T, et al. Removal of natural organic matter by coagulation-flocculation: a pyrolysis-GC-MS study. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(17): 3027–3032
- [11] Zhao H Z, Wang L, Chang Y Y. High-efficiency removal of perfluorooctanoic acid from water by covalently bound hybrid coagulants (CBHyC) bearing a hydrophobic quaternary ammonium group. *Separation and Purification Technology*, 2016, 158 (28): 9–15
- [12] Chang Y Y, Zhao H Z. Characterization and coagulation performance of covalently bound organic silicate aluminum hybrid coagulants: effects of Si/Al, B value and pH. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 54 (4/5): 1127–1133
- [13] 赵华章, 彭凤仙, 栾兆坤, 等. 以 TEOS 为硅源的聚硅氯化铝中铝及硅形态分布. *环境科学学报*, 2004, 24(2): 215–219
- [14] 赵华章, 王红宇, 左华, 等. 以 TEOS 为硅源的聚硅氯化铝絮凝剂的制备及其物化特征. *环境科学*, 2004, 25(2): 67–72
- [15] 赵华章, 朱志慧, 李久义, 等. 以 TEOS 为硅源的聚硅氯化铝的絮凝性能及残留铝研究. *给水排水*, 2005, 31(4): 46–48
- [16] Zhao H Z, Liu C, Xu Y, et al. High-concentration polyaluminum chloride: preparation and effects of the Al concentration on the distribution and transformation of Al species. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155(1/2): 528–533
- [17] Zhao H Z, Peng J X, Lin S S, et al. Covalently bound organic silicate aluminum hybrid coagulants: preparation, characterization, and coagulation behavior. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(6): 2041–2046
- [18] Zhao H Z, Peng J X, Xue A, et al. Distribution and transformation of Al species in organic silicate aluminum hybrid coagulants. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(10): 1629–1634
- [19] Koch B P, Witt M, Engbrodt R, et al. Molecular formulae of marine and terrigenous dissolved organic matter detected by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(13): 3299–3308
- [20] Cortes-Francisco N, Caixach J. Molecular characterization of dissolved organic matter through a desalination process by high resolution mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(17): 3299–3308

- 9619–9627
- [21] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(24): 5701–5710
- [22] Dvorski S E M, Gonsior M, Hertkorn N. Geochemistry of dissolved organic matter in a spatially highly resolved groundwater petroleum hydrocarbon plume cross-section. *Environmental Science and Technology*, 2016, 50(11): 5536–5546
- [23] Kujawinski E B, Behn M D. Automated analysis of electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra of natural organic matter. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(13): 4363–4373
- [24] Gonsior M, Peake B M, Cooper W T, et al. Photochemically induced changes in dissolved organic matter indentified by ultrahigh resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(3): 698–703
- [25] Ohno T, He Z, Sleighter R L, et al. Ultrahigh resolution mass spectrometry and indicator species analysis to identify marker components of soil-and plant biomass-derived organic matter fractions. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(22): 8594–8600
- [26] Smith C R, Sleighter R L, Hatcher P G, et al. Molecular characterization of inhibiting biochar water-extractable substances using electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(23): 13294–13302
- [27] 方芳, 刘国强, 郭劲松, 等. 渗滤液中 DOM 的表征及特性研究. *环境科学*, 2009, 30(3): 834–839
- [28] Cheng W, Dastgheib S A, Karanfil T. Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons. *Water Research*, 2005, 39(11): 2281–2290
- [29] Peuravuori J, Pihlaja K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 337(2): 133–149
- [30] Ekstro $\square$ m S M, Kritzberg E S, Kleja D B, et al. Effect of acid deposition on quantity and quality of dissolved organic matter in soil-water. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(11): 4733–4739
- [31] Henderson R, Baker A, Murphy K, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review. *Water Research*, 2009, 43(4): 863–881
- [32] Sutton R, Sposito G. Molecular structure in soil humic substances: the new view. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(23): 9009–9015
- [33] McKenna A M, Donald L J, Fitzsimmons J E, et al. Heavy petroleum composition (3): asphaltene aggregation. *Energy and Fuels*, 2013, 27(3): 1246–1256
- [34] Zhang L, Shi Q, Zhao C, et al. Hindered stepwise aggregation model for molecular weight determination of heavy petroleum fractions by vapor pressure osmometry(Vpo). *Energy and Fuels*, 2013, 27(3): 1331–1336
- [35] 徐春明, 刘洋, 赵锁奇, 等. 石油沥青质中杂原子化合物的高分辨质谱分析. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2013, 37(5): 190–195