

腐蚀电池-Fenton 处理渗滤液溶解性有机物光谱特征

赵庆良^{1,2}, 卜琳², 杨俊晨², 王琨^{1,2}

(1. 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学市政环境与工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 为了研究垃圾渗滤液中溶解性有机物 (DOM) 在腐蚀电池-Fenton (CCF) 深度处理过程中的去除特性, 采用 XAD-8 和 XAD-4 树脂将 DOM 分成 5 种组分 (亲水性有机物 HPI、疏水性有机酸 HPO-A、过渡亲水性有机酸 TPI-A、疏水性中性有机物 HPO-N、过渡亲水性中性有机物 TPI-N), 并用紫外和荧光光谱对各组分的降解变化进行分析. 研究表明, CCF 能有效降低渗滤液中 DOM, 溶解性有机碳 (DOC) 去除率达 61.8%, 其中 HPO-A 和 HPO-N 去除率分别达 74.9% 和 66.5%. 处理后出水以 HPI 为主 (占 DOC 的 60.1%). 渗滤液中含有大量稠环芳香性有机物和腐殖质类物质, 其中 HPO-A 具有的芳香性最高, 紫外吸光度的比值 E_{253}/E_{203} 遵循 HPO-A > HPO-N > TPI-A > TPI-N > HPI 的规律. CCF 处理能破坏不饱和和共轭结构, 减少羰基、胺等官能团结构含量. 各组分荧光物质以类芳香性蛋白质和紫外区类富里酸荧光为主, 经 CCF 处理后各组分荧光峰强度降低, 可见区和紫外区类富里酸物质去除优势尤为明显. 结果表明, CCF 能有效去除渗滤液中疏水性组分, 降低渗滤液出水组分的复杂化程度.

关键词: 垃圾渗滤液; 溶解性有机物; 分级; 紫外光谱; 荧光光谱
中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)08-2378-07

Spectroscopy Properties of Dissolved Organic Matter in Landfill Leachate During Corrosion Cell-Fenton Post-treatment

ZHAO Qing-liang^{1, 2}, BU Lin², YANG Jun-chen², WANG Kun^{1, 2}

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment (SKLUWRE), Harbin 150090, China; 2. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: To differentiate the transformation of dissolved organic matter (DOM) during corrosion cell-Fenton (CCF) post-treatment, the leachate was separated into five fractions by XAD-8 and XAD-4 resins (hydrophilic fraction, HPI; hydrophobic acid, HPO-A; transphilic acid, TPI-A; hydrophobic neutral, HPO-N; transphilic neutral, TPI-N). UV-Vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy were used for the degradation analysis. Experimental results showed that DOM in landfill leachate reduced 61.8% of dissolved organic carbon (DOC). Especially for HPO-A and HPO-N, with the removal ratios were up to 74.9% and 66.5%, respectively. The predominant portion in the effluent was HPI (comprising 60.1% of DOC). Spectral analyses showed that the leachate DOM was composed of abundant condensed ring aromatic compounds and humic substances, with the HPO-A was the highest aromatic fraction. The ratio of absorbance at 253 nm and 203 nm (E_{253}/E_{203}) was decreased in the order of HPO-A > HPO-N > TPI-A > TPI-N > HPI. The unsaturated conjugated structures were efficiently destroyed after the CCF treatment, and the functional groups such as carbonyl, amine were also eliminated. The main fluorophores in leachate fractions were in the region of aromatic protein-like and visible fulvic-like. The fluorescence intensity of peaks in each fraction decreased after CCF treatment, especially for the fulvic-like fluorescent substances. The results indicated that the CCF treatment was efficient to remove the hydrophobic fractions and reduce the complicity of leachate effluent.

Key words: landfill leachate; dissolved organic matter(DOM); fractionation; UV-Vis spectroscopy; fluorescence spectroscopy

垃圾渗滤液是一种含有复杂污染物的高浓度有机废水,即使是生物处理后的出水,仍含有大量难降解有机物,对环境危害严重. Fenton 试剂能使难降解有机大分子结构“破解”,有效地降解渗滤液中有毒有害物质^[1],但其高成本也制约了 Fenton 处理工艺的广泛应用. 腐蚀电池-Fenton 法 (CCF) 在传统 Fenton 法的基础上,用 Fe⁰ 代替 Fenton 试剂中的 Fe²⁺,利用反应生成的 Fe²⁺ 构成 Fenton 体系,在垃圾渗滤液的处理应用中取得了良好的有机物去除效果^[2,3]. 目前对其处理效能的评价多集中在对有机

物综合指标 (COD、TOC 等) 的去除效果上,而对处理过程中溶解性有机物 (DOM) 降解规律及其光谱特征变化却鲜有关注.

渗滤液中 DOM 是有机物的主体部分,约占渗滤液 COD 的 34% ~ 78%^[4]. DOM 中包含多种垃圾有机降解产物,如挥发性酸、氨基酸、蛋白质、糖

收稿日期: 2010-10-20; 修订日期: 2010-12-06
基金项目: 国家自然科学基金项目 (50821002); 哈尔滨工业大学城市水资源和环境国家重点实验室基金项目 (2010DX17)
作者简介: 赵庆良 (1962 ~), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为废水处理与资源化, E-mail: zhql1962@ yahoo. com. cn

类、腐殖质和碳水化合物等,组分复杂.分级法利用有机物化学特性的差异可将 DOM 分成不同组分^[5],在渗滤液水质分析中有一定程度的应用. Huo 等^[6]采用 XAD-8 和阳离子交换树脂对不同填埋时间下渗滤液 DOM 进行分级,并对各组分的结构特性进行了比较;何品晶等^[7]考察了填埋场循环回灌和终场覆盖层灌溉后渗滤液 DOM 的组分分类特性、芳构化程度以此对渗滤液场内处理效果进行比较.然而,现有研究主要集中于 DOM 的组成结构特点及其各组分随填埋时间的变化规律,而对其在处理工艺中的变化研究尚有不足.

本研究采用 XAD-8 和 XAD-4 树脂联用技术分析了垃圾渗滤液生物出水经 CCF 深度处理后 DOM 组分的变化及其紫外和荧光光谱特征变化,进而探讨渗滤液各组分的降解规律及光谱特性,研究结果对渗滤液水质特性的微观研究和适宜处理工艺的选择具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 实验材料

渗滤液为生物处理反应器出水,其主要有机物指标为化学需氧量(COD),280~450 mg/L;五日生物需氧量(BOD₅),27~55 mg/L;总有机碳(TOC),84~153 mg/L;溶解性有机碳(DOC),62~115 mg/L.废弃铁屑取自哈尔滨某轴承厂,使用前用1:100(体积比)的稀盐酸浸泡1 h,除掉表面铁锈污垢以活化铁屑,然后用蒸馏水冲洗至接近中性备用.活性炭采用柱状活性炭(1 mm×3 mm).H₂O₂(30%)为分析纯试剂.

水样的 COD、BOD₅ 根据标准方法^[8]进行测定,pH 由 pH S-3C 精密 pH 计测定,TOC、DOC 由日本 SHIMADZU 的 TOC-V_{CPH} 分析仪测定.

1.2 CCF 法处理垃圾渗滤液

根据优化实验的结果,调节渗滤液 pH 为 3.0,投加试剂量分别为:铁屑 50.0 g/L,活性炭 14.3 g/L,H₂O₂ 4.0 mL/L,充分搅拌(200 r/min) 90 min 后,调节水样 pH 为 8.5,静沉 30 min,取上清液进行有关指标分析.为了考查活性炭吸附对有机物去除的贡献,在其它条件均相同的条件下,只投加相同质量的活性炭作为对照实验进行分析.

1.3 DOM 分级

DOM 分级进行平行实验,其具体步骤如下:①将水样用 0.45 μm 滤膜过滤后,用 6.0 mol/L HCl 酸化至 pH = 2.0,然后以 15 床体积/h 的流速依次

通过串联的 XAD-8 和 XAD-4 树脂柱,此时不能被树脂柱吸附的物质为亲水性有机物(HPI),用 5.0 mol/L NaOH 调节至 pH = 7.0;②用 0.1 mol/L NaOH 以 2 床体积/h 的速度对树脂柱分别进行反冲洗,从 XAD-8 和 XAD-4 树脂柱中反冲洗所得的组分分别为疏水性有机酸(HPO-A)和过渡亲水性有机酸(TPI-A),反冲洗液用 6.0 mol/L HCl 调节至 pH = 7.0;③反冲洗后,用甲醇对树脂柱分别进行冲洗得到疏水性中性有机物(HPO-N)和过渡亲水性中性有机物(TPI-N),通过旋转蒸发的方式除去水样中的甲醇后,将样品真空冷冻干燥后再次溶于超纯水中,调节样品 pH = 7.0.

1.4 分子光谱测定

紫外光谱(UV-Vis)采用岛津 UV-2250 紫外/可见分光光度计进行测定,扫描波长 200~400 nm.测定前以超纯水作空白校正.

荧光光谱采用 Jasco FP-6500 型荧光分光光度计测定,激发光源为氙灯.三维荧光光谱(3D-EEM)激发和发射狭缝宽度均为 5 nm,激发光波长范围为 220~400 nm(步长 5 nm),发射光波长范围为 280~480 nm(步长 1 nm),扫描速度为 2 000 nm/min.同步荧光光谱(SFS)的波长差 Δλ 为 20、40 和 60 nm^[9],扫描波长 220~540 nm.分析前以超纯水作空白校正水的拉曼散射.依据 DOC 的测定值将各样品用超纯水稀释至 DOC 为 1 mg/L,调节样品 pH = 7.0,以消除 pH 和 DOM 浓度对荧光光谱的影响.

2 结果与讨论

2.1 CCF 对垃圾渗滤液中 DOM 组分的降解

垃圾渗滤液经 CCF 处理前后水样中各组分 DOC 浓度见图 1.原水中 HPI 浓度最大(80.8 mg/L),是 DOM 中的主要组分(占 DOC 的 57.1%);其次是 HPO-A,所占比例为 23.4%.由于中性组分较易于被活性污泥吸附降解^[10],HPO-N 和 TPI-N 浓度较低,均占 DOC 的不足 5%.各组分间比例关系表明原水中以亲水性组分为主,包括小分子脂肪酸类、糖类化合物和疏水性组分中的蛋白质、芳香性化合物^[11],因此对 HPO-A 和 HPI 的有效去除直接关系到渗滤液的出水水质.

CCF 处理后 DOC 由 141 mg/L 降至 53.8 mg/L,去除率为 61.8%,尤其是疏水性较强的 HPO-A 和 HPO-N,去除率分别达到 74.9% 和 66.5%.出水中 HPI 浓度降至 32.3 mg/L,仍为 DOM 的主要组分(占 DOC 的 60.1%).从组分分布的变化可以看出,

CCF 对渗滤液 DOM 有较好的去除效果,尤其是生物难降解的疏水性有机物,所占 DOM 的比例由 28.1% 降至 19.6%。单独活性炭吸附出水中 DOC 的去除率仅为 24.8%,其中 HPO-A 和 HPO-N 去除率仅为 4.1% 和 19.1%,对亲水性组分也仅去除 32.7%。由此可见,CCF 体系中吸附作用能去除部分亲水性物质,但在 CCF 处理过程中总的贡献不大,难降解有机物的去除主要取决于反应体系生成的 Fenton 试剂所产生的强氧化性自由基的作用,从而达到氧化分解有机物的效果^[12]。

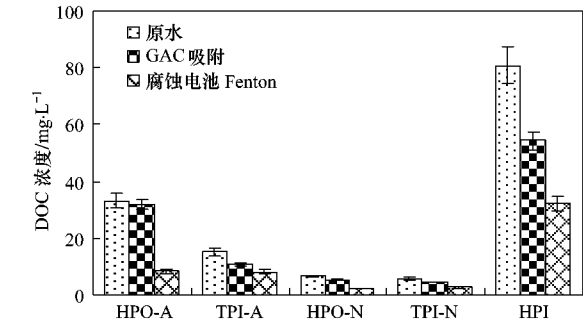


图1 渗滤液原水及处理出水中 DOM 组分 DOC 浓度
Fig.1 DOC concentration of DOM fractions in landfill leachate and the effluents of treatments

2.2 DOM 组分降解的紫外光谱特征

采用 CCF 处理渗滤液前后 DOM 及其各组分紫外光谱的吸光度随波长的增加而逐渐减小(图 2)。由于 DOM 中有机物质种类繁多,各组分的紫外光谱图中均没有明显的最高峰,但各波长下的吸光度不尽相同,主要表现为 HPO-A > HPI > TPI-A > TPI-N > HPO-N。HPO-A 紫外吸收的优势地位表明其具有较高的芳香性和分子复杂化程度,而中性组分分子的复杂化程度最低^[13]。CCF 处理后有机结构中不饱和共轭键在强烈的氧化反应中被破坏,芳香性物质减少,紫外吸收明显下降,其中 HPO-A 和 HPO-N 下降尤为明显,表明 CCF 对于腐殖质类物质能有效分解去除。

紫外光谱中 253 nm 与 203 nm 吸光度的比值(E_{253}/E_{203})可以反映出芳香环的取代程度及取代基的种类,表 1 所示为 CCF 处理前后渗滤液中各组分 E_{253}/E_{203} 的比值变化。可以看出渗滤液中各组分 E_{253}/E_{203} 的比值基本遵循 HPO-A > HPO-N > TPI-A > TPI-N > HPI 的规律,表明疏水性组分(HPO-A 和 HPO-N)中羰基、羧基等不饱和基团比较多;与此相对应,亲水性组分中的取代基多以脂肪链为主^[14]。这一规律在不同填埋年限的垃圾渗滤液

DOM 组分中均有体现^[15]。渗滤液经 CCF 处理后,各组分 E_{253}/E_{203} 的比值均表现出下降趋势,其中尤其以 HPO-A 组分的变化最为显著。羰基、羧基、羟基、酯类对芳香环的取代程度在 HPO-A 和 HPO-N 这 2 个组分中的明显降低表明强氧化反应下疏水性组分中不饱和结构被破坏,对各组分芳香环取代的破坏程度依 HPO-A > HPO-N > TPI-A > TPI-N > HPI 的规律递减。

表1 渗滤液及 CCF 处理出水中 DOM 各组分 E_{253}/E_{203} 比值变化
Table 1 E_{253}/E_{203} of DOM fractions in landfill leachate and the effluent of CCF

项目	HPO-A	TPI-A	HPO-N	TPI-N	HPI
原水	0.20	0.19	0.21	0.20	0.064
CCF 处理出水	0.043	0.14	0.11	0.13	0.054

2.3 DOM 组分降解的同步荧光光谱特性

DOM 是具有多荧光团的复杂混合物,采用 SFS 可在一定的波谱范围内降低光谱重叠程度,从而可对混合物组成成分进行初步区分。多数研究认为在 $\Delta\lambda$ 为 18 或 20 nm 时,光谱峰分离效果比较好^[16, 17]。本研究在不同 $\Delta\lambda$ 下比较发现 $\Delta\lambda = 40$ nm 时 SFS 谱图分离效果较好。图 3 所示为渗滤液处理前后 DOM 及其各组分的同步荧光光谱图,可以看出各图中在 340 ~ 360 nm 区域都出现明显的荧光峰,表明渗滤液中含有和腐殖质有关的稠环芳香性有机物^[18]。DOM 的同步荧光图中位于 310 nm 附近还有一个小峰,在单一组分 HPO-N 和 TPI-N 图中该区域峰表现十分明显,HPO-A 和 TPI-A 中该区域峰较弱,而在 HPI 中不存在该区域峰。组分间荧光图谱的差异表明亲疏水性有机物中组成的不同,其中非亲水性中性组分中可能含有更多的萘及其衍生物^[19]。CCF 处理后,这部分有机物去除明显,除了 HPI 外各组分及 DOM 荧光图谱中 310 nm 附近荧光峰消失。出水各有机组分荧光强度的降低及主要荧光峰蓝移现象与 CCF 氧化作用所导致的有机结构变化有关,如芳香环和共轭基团数量的减少以及特定官能团如羰基、羟基和胺基的消失^[20, 21]。同步荧光光谱图的变化表明渗滤液经 CCF 处理后能有效减少各组分中稠环芳香性有机物,同时氧化作用使得芳香环和共轭官能团数量减少,降低了渗滤液中不饱和键的含量。

2.4 DOM 组分降解的三维荧光光谱特性

垃圾渗滤液经 CCF 处理前后 DOM 各组分的三维荧光光谱变化如图 4 所示。可以看出,渗滤液中荧光物质集中出现在 4 个区域内(以激发波长 λ_{ex} /发

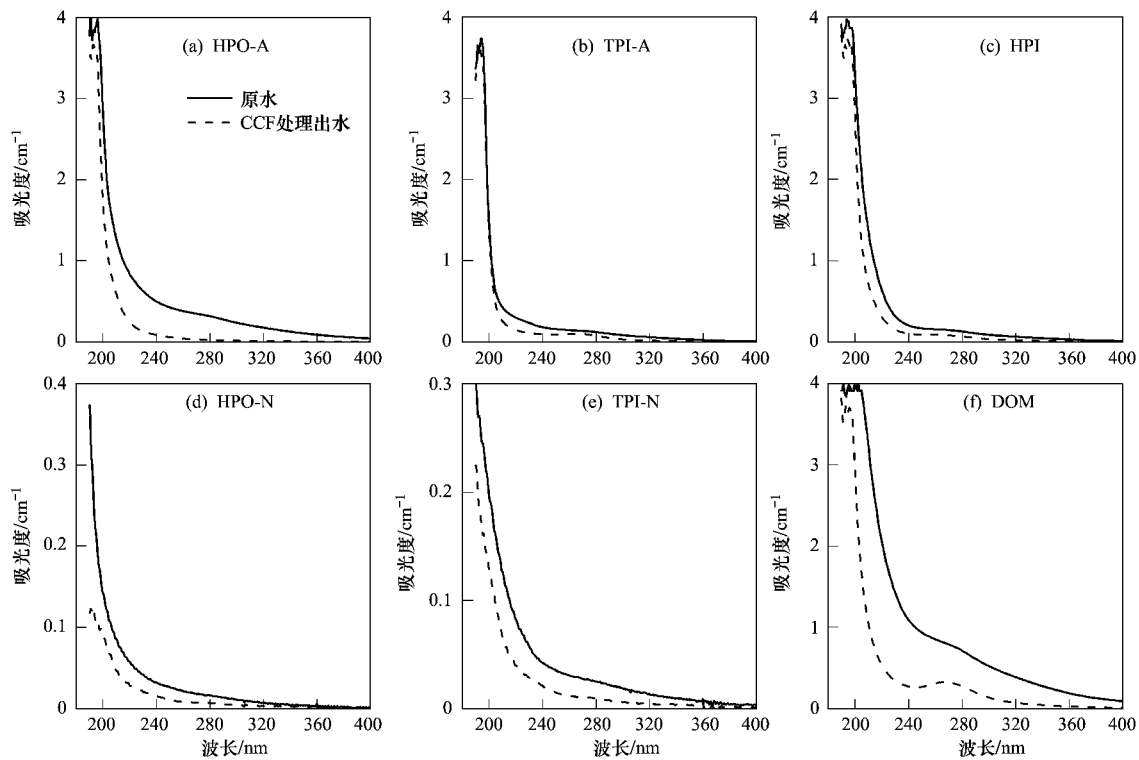


图 2 渗滤液及 CCF 处理出水中 DOM 及其各组分的紫外可见光谱图

Fig. 2 UV-Vis spectroscopy of DOM and the fractions in landfill leachate and the effluent of CCF

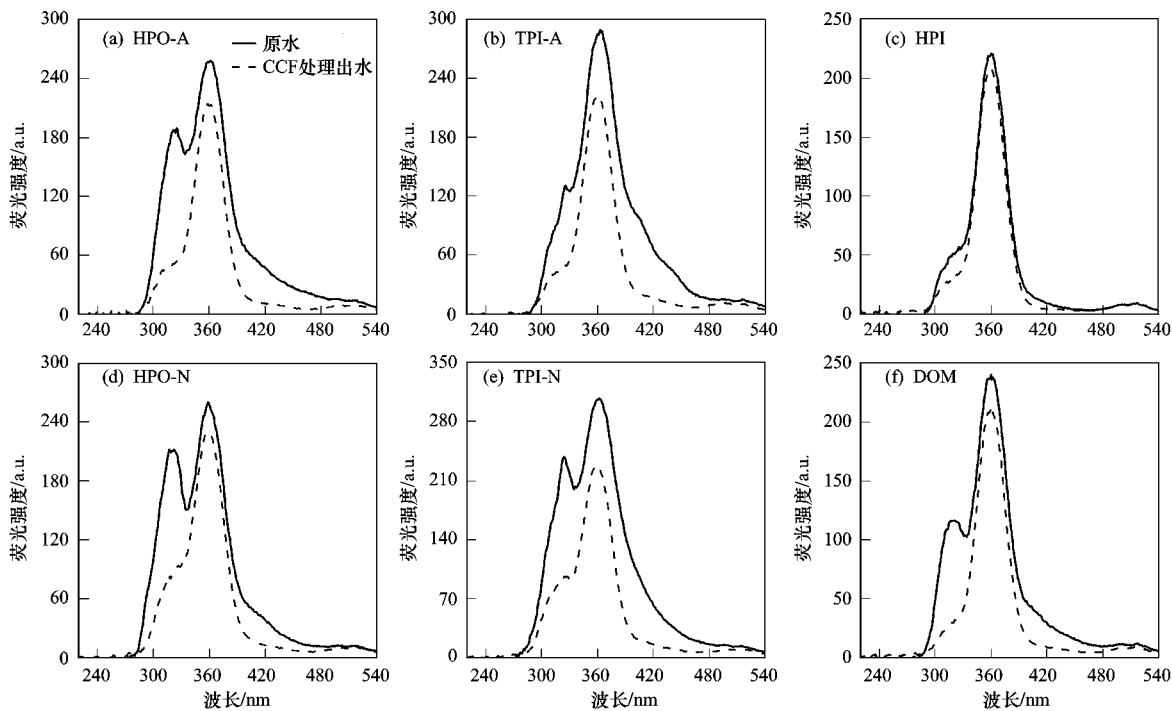


图 3 渗滤液及 CCF 处理出水中 DOM 及其各组分的同步荧光光谱图 ($\Delta\lambda = 40\text{ nm}$)

Fig. 3 SFS of DOM and the fractions in landfill leachate and the effluent of CCF ($\Delta\lambda = 40\text{ nm}$)

射波长 λ_{em} 范围划分): 紫外区类富里酸荧光峰 (Peak A, $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 230 \sim 250\text{ nm} / 380 \sim 440\text{ nm}$), 可见区类富里酸荧光峰 (Peak C, $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 270 \sim 360\text{ nm} / 395 \sim 455\text{ nm}$), 可溶性微生物副产物 (SMP)

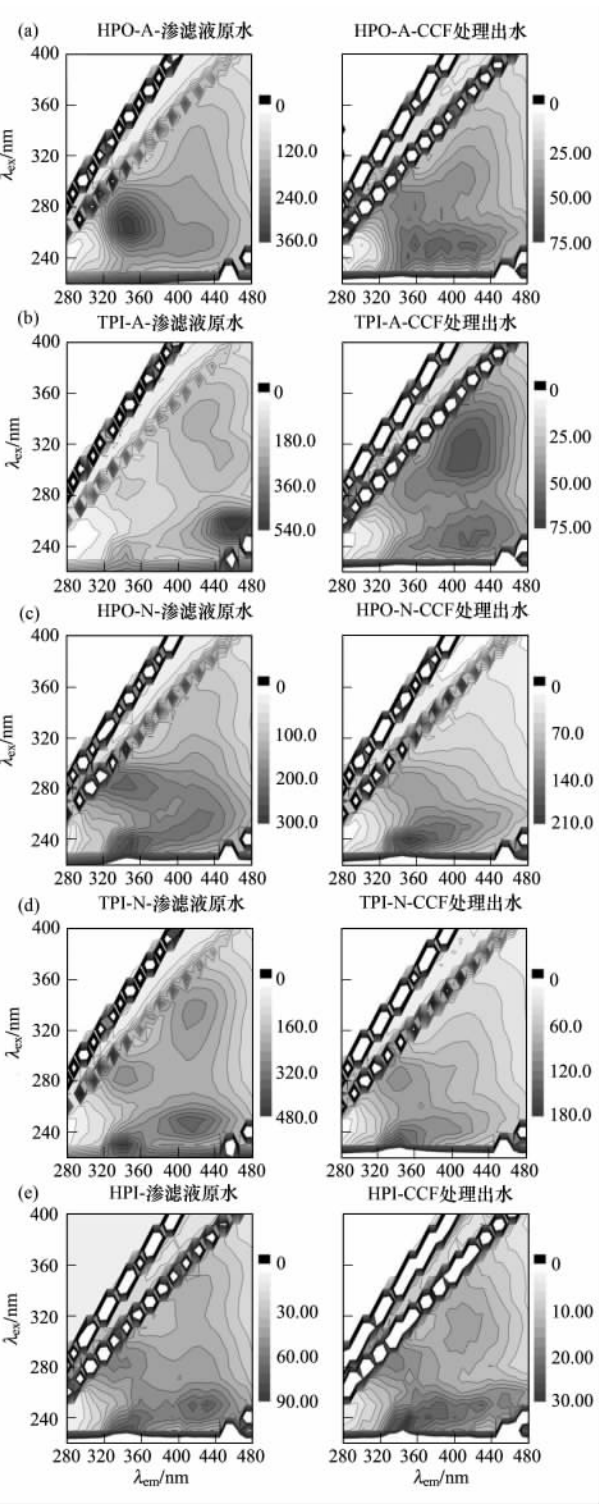


图 4 渗滤液及 CCF 处理出水中 DOM 各组分
的三维荧光光谱图

Fig.4 3DEEMs of DOM fractions in landfill leachate
and the effluent of CCF

荧光峰 (Peak T_1 , $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 270 \sim 285 \text{ nm} / 310 \sim 350 \text{ nm}$), 芳香性蛋白荧光峰 (Peak T_2 , $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 220 \sim 240 \text{ nm} / 325 \sim 350 \text{ nm}$). 一般认为, 前两区域中荧光峰与腐殖质结构中的羰基和羧基有关, 后 2 处荧光

峰的产生与 DOM 中的芳环氨基酸结构有关^[22, 23], 其中 T_1 峰主要由含有色氨酸的蛋白物质产生, T_2 峰与渗滤液中异生物质有机物 (XOM) 的存在有关^[24].

渗滤液经 CCF 处理后, 各组分中的荧光峰所在的区域和荧光强度都发生了较大的变化. 图 4(a) 所示为 HPO-A 组分的荧光光谱. 原水中以短发射波长附近的 SMP 荧光峰最为明显, 表明原水 HPO-A 组分中以含色氨酸的蛋白类荧光物质为主, 这可能与微生物的降解和代谢有关^[25]. 长发射波长内的肩峰表明 HPO-A 中还有部分腐殖酸和富里酸类荧光物质存在, 但荧光强度相对较弱. CCF 处理后, T_1 和 A 峰强度减小尤为明显, 表现出该工艺对 HPO-A 中蛋白类和富里酸类荧光物质的有效降解. 原水 TPI-A 组分的光谱图中呈现 4 个峰 [图 4(b)], $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 为 $250 \sim 265 \text{ nm} / 445 \sim 475 \text{ nm}$ 、 $300 \sim 350 \text{ nm} / 400 \sim 450 \text{ nm}$ 、 $220 \sim 235 \text{ nm} / 330 \sim 350 \text{ nm}$ 和 $275 \sim 290 \text{ nm} / 330 \sim 365 \text{ nm}$, 表明水样中存在芳香性蛋白质、类富里酸和溶解性微生物产物, 而出水光谱图中仅在长发射波长区域内有荧光峰, 且荧光强度较低, 说明 CCF 对 TPI-A 中芳香性蛋白去除效果显著. 与原水相比, 出水 TPI-A 的 A、C 峰荧光中心位置 ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) 发生了蓝移, 分别从 $255 \text{ nm} / 462 \text{ nm}$ 和 $325 \text{ nm} / 430 \text{ nm}$ 移至 $245 \text{ nm} / 422 \text{ nm}$ 和 $315 \text{ nm} / 412 \text{ nm}$, 这种蓝移现象由 π 电子系统的变化如芳香环的减少、分子共轭效应降低等引起^[26]. 反应中 Fenton 体系生成的 $\cdot OH$ 破坏了类富里酸荧光物质中的芳香环, 生成较小的碎片, 使分子缩合度减弱可能是造成蓝移的原因. 图 4(c) 和图 4(d) 中显示 HPO-N 和 TPI-N 组分在 T_1 和 T_2 区域都有显著的荧光峰. 此外, 在 TPI-N 中还有 A、C 峰存在, 而在 HPO-N 中仅有短激发波长下的 A 峰出现. 经 CCF 处理后 HPO-N 和 TPI-N 的荧光峰均主要为蛋白类物质峰, 且荧光强度有所下降; 类富里酸荧光峰的消失表明 CCF 对中性组分中腐殖质有较强的去除能力. HPI 在处理前后水样的各组分中荧光强度均最低 [图 4(e)]. 由于荧光特征峰的波长范围和强度和有机分子的结构、缩合度有关^[27], 可以推知, HPI 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.

综合各组分可以看出, 渗滤液中以芳香性蛋白和紫外区类富里酸荧光为主, 还含有部分可溶性微生物副产物荧光组分. CCF 处理使得渗滤液各组分的荧光强度均大幅下降, 其中以类富里酸荧光的最

为明显,出水中仅 HPO-A、TPI-A 和 HPI 组分还含有此类荧光物质,且荧光强度较弱。富里酸类物质是腐殖质的重要组成部分,对有机无机污染物在环境中的迁移具有十分重要的影响,CCF 深度处理过程中类富里酸荧光物质的有效去除,对提高渗滤液出水水质、降低环境污染具有重要意义。

3 结论

(1) CCF 能有效去除渗滤液生物出水中 DOM, DOC 去除率达 61.8%,其中因活性炭吸而去除的有机物仅为 24.8%。CCF 对渗滤液中疏水性较强的 HPO-A 和 HPO-N 组分降解效果显著,去除率分别达到 74.9% 和 66.5%,处理后出水中 HPI 为主要组分。

(2) 渗滤液 DOM 中 HPO-A 紫外吸收最强,中性组分吸光度较低, E_{253}/E_{203} 比值依 HPO-A > HPO-N > TPI-A > TPI-N > HPI 顺序递减;CCF 处理能有效破坏不饱和共扼双键,减少芳香性物质,尤其以 HPO-A 和 HPO-N 变化最为显著。

(3) 渗滤液中含有大量腐殖质有关的稠环芳香性有机物,CCF 处理能有效去除 DOM 组分中羰基、胺等官能团结构。各组分荧光物质中以芳香性蛋白和紫外区类富里酸荧光为主,CCF 处理后各荧光峰均有不同程度的削减,可见区和紫外区类富里酸物质的去除优势尤为明显。处理后渗滤液组分复杂化程度降低,水样中以芳香性类蛋白质物质为主。

参考文献:

- [1] 唐琼瑶,何品晶,徐苏云,等. 新鲜渗滤液与长填埋龄渗滤液的 Fenton 处理过程特征[J]. 环境科学, 2008, **29**(11): 3258-3264.
- [2] Katsoyiannis I A, Ruettimann T, Hug S J. pH dependence of Fenton reagent generation and As(Ⅲ) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water[J]. Environmental Science and Technology, 2008, **42**(19): 7424-7430.
- [3] Deng Y, Englehardt J D. Kinetics and oxidative mechanism for H₂O₂-enhanced iron-mediated aeration (IMA) treatment of recalcitrant organic compounds in mature landfill leachate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **169**(1-3): 370-375.
- [4] 方芳,刘国强,郭劲松,等. 渗滤液中 DOM 的表征及特性研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(3): 834-839.
- [5] Thurman E M, Malcolm R L. Preparative isolation of aquatic humic substance[J]. Environmental Science & Technology, 1981, **15**(4): 463-466.
- [6] Huo S L, Xi B D, Yu H C, *et al.* Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages[J]. Journal of Environmental Science, 2008, **20**(4): 492-498.
- [7] 何品晶,王如意,邵立明,等. 渗滤液场内处理的有机物去除特征和植物毒性评价[J]. 环境科学, 2007, **28**(1): 215-219.
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 105-106, 211-213, 227-231.
- [9] Fu P Q, Wu F C, Liu C Q, *et al.* Fluorescence characterization of dissolved organic matter in an urban river and its complexation with Hg(Ⅱ)[J]. Applied Geochemistry, 2007, **22**(8): 1668-1679.
- [10] Imai A, Fukushima T, Matsushige K, *et al.* Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources[J]. Water Research, 2001, **35**(17): 4019-4028.
- [11] Kang K H, 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.
- [12] Xu H Y, Prasad M, Liu Y. Schorl: A novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **165**(1-3): 1186-1192.
- [13] Peuravuori J, Pihlaja K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. Analytica Chimica Acta, 1997, **337**(2): 133-149.
- [14] 郭瑾,马军. 松花江水中天然有机物的提取分离与特性表征[J]. 环境科学, 2005, **26**(5): 77-84.
- [15] 张军政,杨谦,席北斗,等. 垃圾填埋渗滤液溶解性有机物组分的光谱学特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(11): 2583-2587.
- [16] Duarte R M B O, Pio C A, Duarte A C. Spectroscopic study of the water-soluble organic matter isolated from atmospheric aerosols collected under different atmospheric conditions[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, **530**(1): 7-14.
- [17] Shirshova L T, Lholodov A L, Zolotareva B N, *et al.* Fluorescence spectroscopy studies of humic substance fractions isolated from permanently frozen sediments of Yakutian coastal lowlands[J]. Geoderma, 2009, **149**(1-2): 116-123.
- [18] Ferrari G M, Mingazzini M. Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter (DOM) of algal origin in marine coastal waters[J]. Marine Ecology-Progress Series, 1995, **125**(1-3): 305-315.
- [19] Peuravuori J, Koivikko R, Pihlaja K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy[J]. Water Research, 2002, **36**(18): 4552-4562.
- [20] Swietlik J, Sikorska E. Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone[J]. Water Research, 2004, **38**(17): 3791-3799.
- [21] Uyguner C S, Bekbolet M. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy[J]. Catalysis Today, 2005, **101**(3-4): 267-274.
- [22] 席北斗,魏自民,赵越,等. 垃圾渗滤液水溶性有机物荧光谱

- 特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(11):2605-2608.
- [23] Henderson R K, Baker A, Murphy K R, *et al.* Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review [J]. Water Research, 2009, **43**(4):863-881.
- [24] Baker A, Curry M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills[J]. Water Research, 2004, **38**(10):2605-2613.
- [25] 李卫华,盛国平,王志刚,等. 废水生物处理反应器出水的三维荧光光谱解析[J]. 中国科技大学学报, 2008, **38**(6):601-608.
- [26] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. Marine Chemistry, 1996, **51**(4):325-346.
- [27] Senesi N, Miano T M, Provenzano M R, *et al.* Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy [J]. Soil Science, 1991, **152**(4):259-271.