梁增银,桑义敏,沙浩群,等.甲酸酸化-亲疏水平衡对渗滤液及污染水中溶解性有机物萃取研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4377-4386.
Liang Z Y, Sang Y M, Sha H Q, et al. Study on the characterization of DOM in waste leachate and contaminated water by formic acidification-HLB extraction [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4377-4386.

甲酸酸化-亲疏水平衡对渗滤液及污染水中溶解性有机物萃取研究

梁增银[1,2],桑义敏[1],沙浩群[2,3],刘庆玉[2],何小松[2*] (1.北京石油化工学院,机械工程学院,北京 102627；2.中国环境科学研究院,环境基准与风险评估国家重点实验室,生态环境部地下水污染模拟与控制重点实验室,北京 100012；3.北京师范大学,水科学学院,北京 100091)

摘要：固相萃取(SPE)是常用的溶解性有机物(DOM)提取方法,但以甲酸酸化、亲水-疏水平衡(HLB)吸附柱吸附及甲醇洗脱的特定 SPE 的萃取效果尚不明确.本研究采集 13 个垃圾填埋场的渗滤液(13 份)、处理后排水(10 份)及周边地下水(14 份),利用三维荧光光谱测定原液、洗脱液与渗透液,评估 SPE 过程中 DOM 回收与损失情况.结果表明:该 SPE 技术对垃圾渗滤液中发射波长较短的类富里酸及处理后排水和地下水中的芳香族蛋白质类物质萃取效果较好,但对大分子腐殖酸萃取效率偏低,可能是因为甲酸难以有效质子化此类组分.平行因子分析显示,该 SPE 技术更易萃取结构简单的色氨酸类蛋白质,对腐殖酸的萃取效果有限.荧光指数表明被萃取 DOM 腐殖化程度低,新鲜度与自生源强度不显著.甲酸酸化、HLB 柱吸附及甲醇洗脱 SPE 方法可以有效分离与提取结构简单的亲水性 DOM,该研究结果可为后续深入解析小分子亲水性氯代 DOM 提供了参考.

关键词：固相萃取(SPE)；垃圾渗滤液；溶解性有机物(DOM)；三维荧光光谱(EEM)
中图分类号：X703,X132 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4377-10

Study on the characterization of DOM in waste leachate and contaminated water by formic acidification-HLB extraction.

LIANG Zeng-yin[1,2], SANG Yi-min[1], SHA Hao-qun[2,3], LIU Qing-yu[2], HE Xiao-song[2*] (1.School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102627, China；2.State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Ministry of Ecology and Environment Key Laboratory of Simulation and Control of Groundwater Pollution, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China；3.College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100091, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4377~4386

Abstract：Solid phase extraction (SPE) is extensively utilized for the extraction of dissolved organic matter (DOM); nevertheless, the efficiency of SPE under specific conditions (employing formic acid as the acidifier, hydrophilic-lipophilic balance (HLB) as the sorbents, and methanol as the elution solvent) remains unclear. In this study, 13 refuse leachate samples, 10 effluent samples after leachate treatment, and 14 surrounding groundwater samples from 13 landfills were collected. The excitation and emission matrix was employed to analyze the stock solution, eluent, and permeate before and after SPE, enabling the evaluation of DOM enrichment and loss during the extraction process. The results indicated that this SPE method could effectively extract fulvic acids with short emission wavelengths from leachate and aromatic proteins from treated effluent and groundwater. However, but it exhibited low efficiency in recovering large humic acid molecules. This inefficiency might be attributed to the incapability of formic acid to effectively protonate these components. Parallel factor analysis indicated that the method preferentially extracted structurally simple tryptophan-like proteins, while its performance for humic acids was restricted. The SPE method involving formic acid acidification, HLB cartridge adsorption, and methanol elution effectively separates and extracts structurally simple and hydrophilic DOM. These results provide a valuable reference for further elucidating the characteristics of low-molecular-weight, hydrophilic chlorinated DOM.

Key words：solid phase extraction(SPE)；waste leachate；dissolved organic matter(DOM)；excitation and emission matrix(EEM)

在垃圾渗滤液中,溶解性有机物(DOM)约占总有机碳(DOC)的 80%[1],此外,DOM 还可以与重金属、外源有机污染物及多种无机成分共存,使渗滤液具有高毒性和难处理的特征.垃圾渗滤液中 DOM 的环境归趋包括两方面:一是通过物理、化学及生物等多种处理工艺对渗滤液中的 DOM 进行降解或去除[2];二是渗滤液渗漏至地下水,从而导致地下水污

收稿日期：2025-01-08
基金项目：国家重点研发计划项目(2022YFE0135200)
* 责任作者, 研究员, hexs82@126.com

染[3].因此,深入了解垃圾渗滤液、渗滤液处理后的排水以及地下水中 DOM 的特性,对于全面评价垃圾渗滤液的性质、生态毒性和环境风险具有重要意义.在研究垃圾渗滤液、渗滤液处理后的排水和地下水三类样品中 DOM 特性时,DOM 本身多分散性与分子成分高度异质性[4]使 DOM 的有效收集成为影响后续仪器分析准确性的关键环节.经过多年的探索与实践,固相萃取(SPE)技术逐渐成熟,并在 DOM 分离和收集中被广泛应用.该技术不仅操作简便、经济实用,而且能实现较高的 DOC 回收率(≥40%)[5-6].通过选用如 C18、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物(PPL)[7-9]和亲水-疏水平衡(HLB)[10]等含有特定吸附剂的吸附柱,SPE 能一次性萃取 DOM 中的多种分子组分[11-12].其中,HLB 吸附柱因具备较大比表面积及多种官能团,可同时高效吸附从极性到非极性的 DOM 组分[13].在 SPE 之前,通常将过滤后的样品酸化至强酸性,以促进离子化的 DOM 质子化,从而提高萃取效率[14].以往的研究多采用 HCl 调节溶液的 pH 值[15],但 HCl 中的氯离子可能会干扰后续分析,尤其是氯代 DOM 的测定.为避免此类干扰,一些研究改用甲酸进行酸化,有效防止了氯离子与 DOM 反应形成氯加合物,确保分析结果的准确性[16-18].因此,评估甲酸为酸化剂和 HLB 为吸附剂的 SPE 方法对垃圾渗滤液、渗滤液处理后的排水和地下水中 DOM 的萃取效果,对于更全面地研究样品中 DOM 特征具有重要意义.

本文在 13 个县级垃圾填埋场采集了 13 份垃圾渗滤液样品、10 份渗滤液处理后的排水样品和 14 份地下水样品.采用甲酸为酸化剂,HLB 为吸附剂以及甲醇为洗脱剂,对样品中的 DOM 进行 SPE.利用三维荧光激发-发射矩阵(EEM)对原液、洗脱液和渗透液进行测定,通过对比不同种类样品中荧光基团的类型和丰度的差异,分析了样品中 DOM 在 SPE 过程中的富集与损失情况.结果不仅明确了所选的萃取方法对垃圾渗滤液、渗滤液处理后的排水及地下水三类样品中 DOM 的萃取效果,也为后续对这些样品中氯代 DOM 的测定提供了重要参考.

1 材料与方法

1.1 样品采集

表 1 垃圾填埋场概况及样品采集信息

Table 1 Overview of landfill sites and sample collection information

省份	垃圾填埋场名称	垃圾填埋场简写	处理工艺	渗滤液原液	渗滤液出水	地下水	地下水
湖南	湖南省常德市津市(县级市)市生活垃圾无害化处理场	JS	生化+高级氧化	JSI	JSE	JSG1	JSG2
	湖南省邵阳市新宁县生活垃圾无害化处理场	XN	MBR+NF/RO	XNI	XNE	XNG1	XNG2
	湖南省邵阳市邵东县生活垃圾无害化填埋场	SD	MBR+NF/RO	SDI	SDE	SDG1	SDG2
	湖南省株洲市茶陵县城市生活垃圾无害化处理场	CL	MBR+NF/RO	CLI	CLE	CLG1	CLG2
	湖南省株洲市荷塘区南郊垃圾填埋场	HT	生化+高级氧化	HTI	HTE	-	HTG2
	湖南郴州市资兴市(县级市)长依垅垃圾无害化处理场	ZX	MBR+NF/RO	ZXI	ZXE	-	ZXG2
广西	广西河池市宜州区德胜垃圾填埋场	YZ	MBR+NF/RO	YZI	YZE	YZG1	YZG2
	广西来宾市兴宾区粤丰环保电力有限公司垃圾填埋场	XB	MBR+NF/RO	XBI	XBE	XBG1	XBG2
	广西河池市巴马瑶族自治县垃圾填埋场	BM	MBR+NF/RO	BMI	BME	-	-
	广西贵港市桂平市(县级市)垃圾填埋场	GP	机器蒸发	GPI	GPE	-	-
	广西防城港市上思县垃圾填埋场	SS	两级 DTRO	SSI	-	-	-
	广西梧州市蒙山县垃圾填埋场	MS	两级 DTRO	MSI	-	-	-
	广西贵港市港北区垃圾填埋场	GB	MBR+NF/RO	GBI	-	-	-

在湖南省的津市(县级市,JS)、新宁县(XN)、邵东县(SD)、茶陵县(CL)、株洲市荷塘区(HT)、资兴市(县级市,ZX)以及广西壮族自治区的巴马瑶族自治县(BM)、上思县(SS)、河池市宜州区(YZ)、来宾市兴宾区(XB)、蒙山县(MS)、贵港市港北区(GB)、桂平市(县级市,GP)13 个县级垃圾填埋场(表 1),分别采集了 13 份垃圾渗滤液和 10 份渗滤液处理后的排水;在其中 8 个填埋场采集了 14 份地下水样品,这些地下水样品均取自填埋场周边的地下水监测井.其中,编号为 1(如 JSG1)的样品代表背景地下水,而编号为 2(如 JSG2)的样品代表受污染地下水.具体采集过程如下:在对垃圾渗滤液和处理工艺出水样品进行采集时,每个样品均采集 1000mL,而地下水样品则采集 2000mL.在

采集地下水时,连续抽出地下水并测试其 pH 值、电导率(*E*c)和氧化还原电位(*E*h)等基本理化性质,直至连续 3 次测试结果稳定(数值浮动在±10%以内),随后进行采集.这三种类型的样品在采集完成后,均避光储存在封闭的棕色玻璃瓶中,并加冰袋装入泡沫箱储存运回实验室,随后放置在 4℃冰箱内保存直至使用.

1.2　固相萃取

SPE 分离富集水样中 DOM 的具体流程如图 1 所示,步骤如下[4,12,19]:(1)样品预处理:将水样经 0.45μm 膜过滤器过滤后,用甲酸调节 pH 值至 2;(2)SPE 柱活化:选用 Waters Oasis HLB (500mg/6mL) SPE 柱,用 10mL 甲醇淋洗活化 SPE 柱,并用与水样相同酸度的超纯水(pH=2)进行淋洗,除去甲醇并建立适宜的溶剂环境;(3)DOM 富集:在抽真空或重力作用下,将酸化后的样品以不超过 40mL/min 的流速缓慢加入到活化的 SPE 柱中,从萃取柱流出的为渗透液;然后用 10mL 酸化超纯水(pH=2)淋洗 SPE 柱,以除去吸附剂上的无机盐;(4)DOM 提取:使用空气或氮气吹干已经加载样品并完成除盐的 SPE 柱,此步骤不适用于硅胶基吸附剂,然后使用 12mL 甲醇对 SPE 柱进行洗脱,得到洗脱液;(5)样品浓缩:用氮气鼓风机将洗脱液浓缩至约 1mL,并在低温(−20℃)避光保存,以供后续分析.

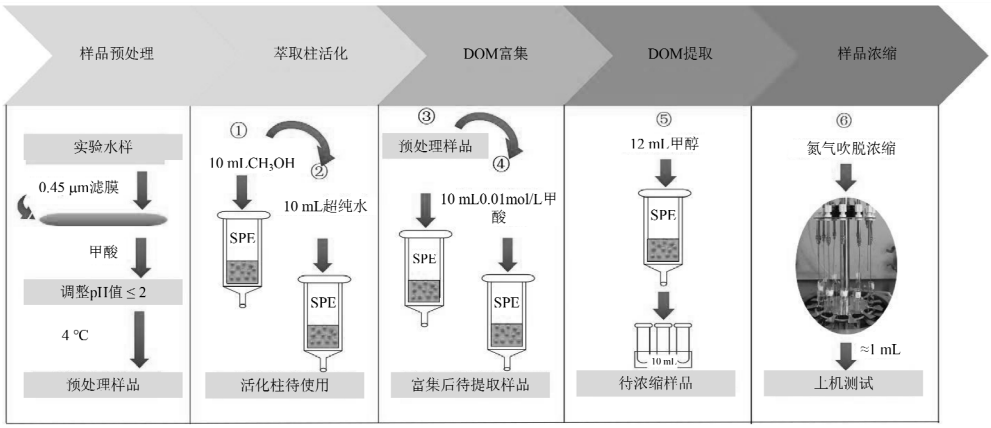


图 1　固相萃取实验流程[12]

Fig.1　SPE experimental procedure

1.3　三维荧光光谱测定

在本实验中,利用 EEM 对萃取前后的垃圾渗滤液、渗滤液处理后的排水和地下水样品荧光组分的组成及特征分析.EEM 测定使用日立 F−7000 型荧光分光光度计(配备 150W 氙灯),扫描时将 PMT 电压设置为 700V、扫描速度为 1200nm/min,激发(*E*x)和发射(*E*m)波长间隔均为 5nm,*E*x 与 *E*m 的狭缝带宽皆为 5nm.扫描范围为激发光谱范围 200~450nm、发射光谱范围 280~550nm,并以超纯水作为背景进行对照.

1.4　三维荧光光谱分析

1.4.1　平行因子分析　激发−发射荧光光谱结合平行因子分析(EEM−PARAFAC)技术能够将复杂的荧光信号解析为单个荧光成分,从而有助于解释 EEM 的激发和发射特征,并在不同的环境梯度或相对广泛的生态系统类型内跟踪 DOM 行为,提高了对垃圾渗滤液、渗滤液处理后的排水及地下水中 DOM 变化的示踪能力[17].基于荧光光谱和荧光特征值的研究,使用 Matlab 2021a 软件中的 removescatter 和 DOMFluor 工具包消除拉曼散射和瑞利散射后,进行 EEM−PARAFAC 分析[20].

EEM−PARAFAC 使用交替最小二乘法将三维 EEMs 数组分解为一组三线性项和一个残差数组[14].预处理后的 EEMs 数据使用 R(4.0.5)中“StaRdom”包建立 EEM−PARAFAC 模型,并对模型进行优化、评估和检验,以获得最优模型.由于 EEM 数据在近紫外波段易受到水体中无机离子的吸收干扰,建模前剔除了 *E*x<250nm 的波段.本研究中的 EEM−PARAFAC 模型建立在 *E*x(250~450nm)/*E*m(250~550nm)的波段范围内.初始 EEM−PARAFAC 模型数据集分别包含 2~7 个组分,经过残差分析、拆半检验、TCC 检验、SSC 检验和核心一致性检验后,确

定最佳组分数[21].终获得的 EEM-PARAFAC 模型的各组分激发/发射载荷被上传至“OpenFluor”数据库(https://openfluor.lablicate.com) 进行匹配比对(TCC≥0.95),以获取相应组分的化学解释[15].

1.4.2 荧光参数计算 预处理后的 EEM 数据通过计算相应的荧光参数,可以更准确地表征 DOM 的组成特征.采用腐殖化指数(HIX)、荧光指数(FI)、新鲜度指数(FRL)和自生源指数(BIX)来讨论垃圾渗滤液、渗滤液处理后的排水和地下水样品中 DOM 的 EEM 光谱特征[21],相关荧光参数的计算公式如下:

$$HIX = \frac{\sum F_{Ex=254nm,Em=435\sim480nm}}{\sum F_{Ex=254nm,Em=300\sim345nm}} \quad (1)$$

$$FI = \frac{F_{Ex=370nm,Em=4500nm}}{F_{Ex=370nm,Em=500nm}} \quad (2)$$

$$FRL = \frac{F_{Ex=310nm,Em=380nm}}{MAX\left(F_{Ex=310nm,Em=420\sim435nm}\right)} \quad (3)$$

$$BIX = \frac{F_{Ex=310nm,Em=380nm}}{F_{Ex=310nm,Em=430nm}} \quad (4)$$

1.5 数据分析

EEM 数据采用 FL Solutions 2.1for F-7000、Microsoft Excel 2021 和 Matlab 2019a 进行处理;采用 IBM SPSS Statistics 26 进行统计学分析(以 $P<0.05$,$P<0.01$,$P<0.001$ 表示在不同统计学水平上存在显著性差异),并使用 SPASS 自带基础函数进行 T 检验、单因素方差分析(ANOVA)及 LSD 事后检验,文中数据以平均值(mean)±标准偏差(SD)表示.采样点的分布图采用 ArcGIS 10.8 (Esri, Switzerland)绘制.EEM 光谱图和柱状图采用 OriginPro 2022b 进行绘制.

2 结果与讨论

2.1 萃取前后样品的荧光特征

由于采集的垃圾填埋场的数量较多,这里选取了两个具有代表性的填埋场(CL 和 YZ)的结果进行展示和分析(图 2).图 2(a)展示了 CL 和 YZ 两个垃圾填埋场的垃圾渗滤液原液、洗脱液和渗透液样品中 DOM 的荧光谱图.结果表明,两个填埋场渗滤液原液中都含有类富里酸和类腐殖酸物质,YZ 还含有大量的类蛋白质物质;相较于原液,洗脱液中主要含有发射波长比较短的富里酸组分,渗透液中主要含有发射波长比较长的富里酸成分,说明 HLB 萃取柱对发射波长比较短的富里酸组分萃取效果好.此外,一些类腐殖酸物质在洗脱液和渗透液中未被检测到,可能是由于这些物质被 HLB 吸附柱强力吸附,难以洗脱,最终残留在吸附柱上.图 2(b)展示了两个垃圾填埋场的垃圾渗滤液处理后的排水原液、洗脱液和渗透液样品中 DOM 的荧光谱图.结果表明,出水原液的荧光强度很低,说明大部分 DOM 已经被去除.相较于出水原液,洗脱液主要含有芳香族蛋白质物质,而渗透液的荧光强度低于前两者,这表明尽管渗滤液处理后的排水中大部分的 DOM 被萃取柱萃取,但是 CL 渗滤液处理后的排水渗透液中仍含有少量的类腐殖酸物质,说明 HLB 不易萃取类腐殖酸物质.图 2(c)展示了两个垃圾填埋场的周边地下水原液、洗脱液和渗透液样品中 DOM 的荧光谱图.填埋场周边分别采集了两处地下水,其中 CLG1、YZG1 为背景(上游)样品,CLG2、YZG2 为受污染地下水(下游)样品.背景地下水样品的三维荧光强度比较低,其中 CLG1 主要含有类富里酸物质和可溶性微生物产物,YZG1 主要含有芳香族蛋白质物质,说明这些物质大多源于微生物活动;相比之下,受污染样品的荧光强度显著增强,类腐殖酸物质明显增多,表明填埋场下游地下水受到了不同程度的污染.相较于背景和受污染地下水原液,洗脱液的荧光峰位置基本相同,主要是芳香族蛋白质物质;背景地下水渗透液的荧光强度比较低,未见明显荧光峰,但是受污染地下水渗透液中都含有可溶性微生物产物,其中 YZ 的渗透液还含有类腐殖质物质,说明 HLB 萃取柱主要萃取了地下水中芳香族蛋白质物质,类腐殖酸物质和可溶性微生物产物的萃取效果不佳.

综上所述,采用甲酸作为酸化剂,HLB 作为吸附剂并以甲醇为洗脱剂对样品进行 SPE 时,垃圾渗滤液样品主要被萃取了发射波长比较短的类富里酸物质,垃圾渗滤液处理后的排水和地下水样品主要被萃取了芳香族蛋白质物质,而部分类腐殖酸物质及可溶性微生物产物未能被成功萃取.SPE 对 DOM 的不完全回收可能有两方面原因:(1)在 SPE 过程中,HLB 吸附的部分 DOM 组分未被完全洗脱,从而未能进入洗脱液或渗透液.Raeke 等[22]的研究表明,以 HLB 为吸附柱进行 SPE 时,“缺失”的 DOC(指原液与洗脱液和渗透液中 DOC 总量之差)占原始样品

的 40%~75%,即使后续增加甲醇用量或采用更强的洗脱剂(如乙腈)进行洗脱,也未能显著提升 DOC 回收率;此外,Zhan 等[13]的研究也发现,某些大分子有机物在 SPE 过程中难以从吸附柱上洗脱,导致 DOM 回收不完全.结合本研究的实验现象推测,HLB 吸附柱与类腐殖酸组分可能存在过于强烈地吸附作用,致使这些组分在洗脱过程中无法充分释放至洗脱液.其原因可能在于类腐殖酸多为较大分子或分子聚集体,拥有更多可参与亲水范德华力[23]或极性偶极相互作用[24]的位点,从而增加了其在吸附柱上滞留、难以完全洗脱的风险.(2)甲酸作为弱酸,未能使 DOM 完全质子化,从而降低了其在 HLB 吸附柱上的富集效率.酸化样品指的是通过质子化样品中 DOM 的羧基($-COO^-$)和羟基($-O^-$)等官能团,降低其极性以提高疏水性,从而使其更易被 HLB 萃取柱吸附[25].芳香族蛋白质和发射波长较短的富里酸组分具有相对简单的分子结构,且极性基团比例较高,其所含的($-COO^-$)和($-O^-$)在弱酸条件下能够完全质子化,有效降低其极性并增强疏水性,使其更易被 HLB 萃取柱吸附[26-27].相比之下,类腐殖酸物质和发射波长较长的富里酸组分结构比较复杂,含有较多的芳香环和共轭结构,($-COO^-$)和($-O^-$)等官能团的比例较低,而且类腐殖酸物质分子内部存在的氢键和疏水相互作用也阻碍了酸性官能团的质子化[28],这导致类腐殖酸和发射波长较长的富里酸质子化不完全,因而难以被 HLB 萃取柱有效截留,更易随洗脱液流出.

此外,Zhan 等[13]采用硫酸酸化和 HLB 萃取柱进行 DOM 富集,虽能取得较高的萃取效率,但也会面临萃取柱腐蚀的风险.有研究表明[29-30],当使用硫酸将 pH 值降至 1.0 时,消毒副产物的萃取效率明显降低,可能是因为 SPE 柱填料在强酸条件下被分解.本研究采用甲酸酸化,一方面能保证样品不引入氯元素,另一方面可避免对萃取柱造成破坏.

2.2　萃取前后样品 EEM−PARAFAC 分析

为了进一步研究 HLB 萃取柱对样品中 DOM 的萃取效果,利用 EEM−PARAFAC 方法对垃圾渗滤液、滤液出水和地下水样品萃取前后衍生出的 111 个样品 EEM 结果进行分析,通过 PlotLeverage 函数所绘制的 Leverage 图对样品进行筛选,剔除高杠杆率的异常样品(YZI、GPI、SSI 和 HTE)后,确定了 3 个独立的荧光组分,每个组分均拥有其独立的荧光区域,并代表不同类型的荧光物质,如图 3 所示.

组分 C1(*E*x/*E*m=230,275/385)在 *E*x/*E*m=230/385nm 处有激发和发射主峰,在 *E*x/*E*m=275/385nm 处有荧光二级峰,属于类色氨酸荧光团(T 峰)[31].C1 在地表水、地下水及海水等多种水体中均有报道[32],且与 DOM 的光化学或生物活动过程有关,有研究表明 C1 可能来源于腐殖质组分 C3 的光降解副产物[31,33].值得注意的是,C1 的光谱特征与水中溶解的蒽 (*E*x/*E*m:245/382nm) 和 茋 (*E*x/*E*m:240−270/374−392nm)相似,其在 250nm 处的激发最大值通常代表低共轭度和低分子量,典型地体现出陆源酚类/醌类化合物的特征[34].因此 C1 组分为结构比较简单的色氨酸类芳香族蛋白质或者是多环芳烃(PAH)污染物,属于具有人为来源的陆源组分.组分 C2(*E*x/*E*m=325/410)拥有一个独立的荧光峰,接近于传统寻峰法的“M 峰”所处的位置,已经被确认为海洋/微生物类腐殖酸组分[35-36].又因其激发载荷峰值位于长波紫外(UVA)波段内,因此称其为 UVA 类富里酸.组分 C3(*E*x/*E*m=250, 365/455)在 *E*x/*E*m=250/455nm 处有激发和发射主峰,并在 *E*x/*E*m=365/455nm 处有荧光二级峰,其主峰接近于“A 峰”区域,二级峰接近于“C 峰”区域.A 峰主要代表由土壤与植物腐解形成的类腐殖酸物质,属于高分子量的芳香族有机物,因而 C3 可视为典型的陆源腐殖酸组分[37-39].C2 和 C3 同属于水体 DOM 中的类腐殖质组分,在森林溪流、海洋、农业径流和湿地等多种环境中均有广泛报道,其形成与陆源输入、水体微生物活动及自然光化学氧化过程密切相关.研究发现,地表约 94%的紫外辐射处于 UVA 波段,因此在自然环境中激发波长处于 UVA 波段的物质受到光化学氧化作用更加剧烈,所以在 C3 组分中,250nm(UVC 波段)激发下的主峰荧光强度显著高于 365nm(UVA 波段)激发下的二级峰[21].

为了更准确的判断 SPE 对不同荧光组分的选择性,对三类样品的原液、洗脱液和渗透液中 C1、C2 和 C3 三种荧光组分的荧光强度占比进行了差异性分析,鉴于渗滤液处理后的排水与地下水在荧光特征方面具有高度相似性,故将两者合并分析(图 4).如图 4(a)所示,渗滤液的原液、洗脱液和渗透液样品中 C1、C2 和 C3 组分荧光强度占比均存在显著性差异(P<0.01,ANOVA).C1 组分(类色氨酸芳香族蛋白质)

在洗脱液(50.03%±4.39%)中的荧光强度占比显著高于原液(33.02%±6.26%)和渗透液(13.72%± 6.40%).

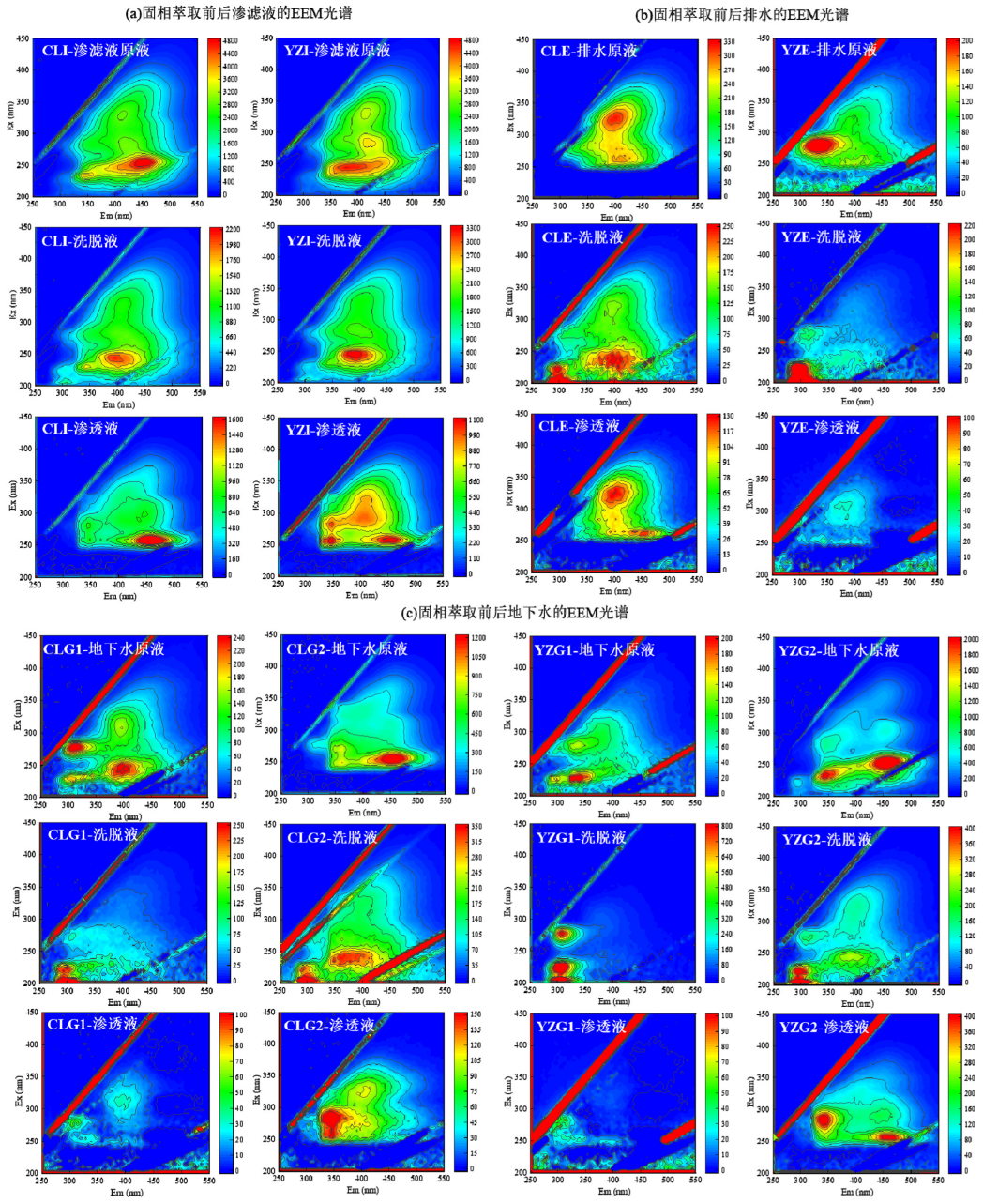


图 2 固相萃取前后垃圾渗滤液、渗滤液处理后的排水和地下水的 EEM 光谱

Fig.2 EEM of landfill leachate, effluent after leachate treatment, and groundwater before and after SPE

该组分部分来源于 C3 类腐殖酸组分的光降解产物,与陆源酚/醌类化合物光谱特征相似,分子结构更简单且共轭程度低.C2 组分(海洋/微生物类腐殖酸)在渗透液(53.37%±12.63%)中的荧光强度占比显著高于原液(28.73%±8.22%)和洗脱液(28.69%±2.54%),其分子结构较为简单,但由于甲酸酸性较弱,腐殖酸中的极性基团质子化不足,疏水性增幅不明显,导致其未被 HLB 有效吸附并随冲洗液流出成为渗透液.C3 组分(陆地来源腐殖酸)在原液(38.25%±6.43%)和渗透液(32.92%±17.97%)中荧光强度占比较高,而在洗脱液(21.27%±3.24%)中明显较低,其分子量较大、腐殖化程度较高,且不易被质子化,因此主要残留在原液和渗透液中.综上所述,在渗滤液的 SPE 过程中,主要萃取了结构简单的芳香族蛋白质物质,而结构复杂的类腐殖酸类物质则未被有效萃取.从渗滤液处理后的排水和地下水的原液、洗脱液及渗透液中 C1、C2 和 C3 三种荧光组分的荧光强度占比(图 4(b))来看,三种类型样品之间均存在显著性差异(P<0.05,ANOVA).与渗

滤液相似,C1 组分在渗滤液处理后的排水和地下水的洗脱液中所占荧光强度比例仍最高,但其整体占比相较渗滤液有所提升,主要原因在于渗滤液处理后的排水和地下水中 DOM 的浓度及分子复杂程度较低,从而导致 C2 和 C3 组分在这两类样品的各类型样品中荧光强度占比出现不同程度的下降.

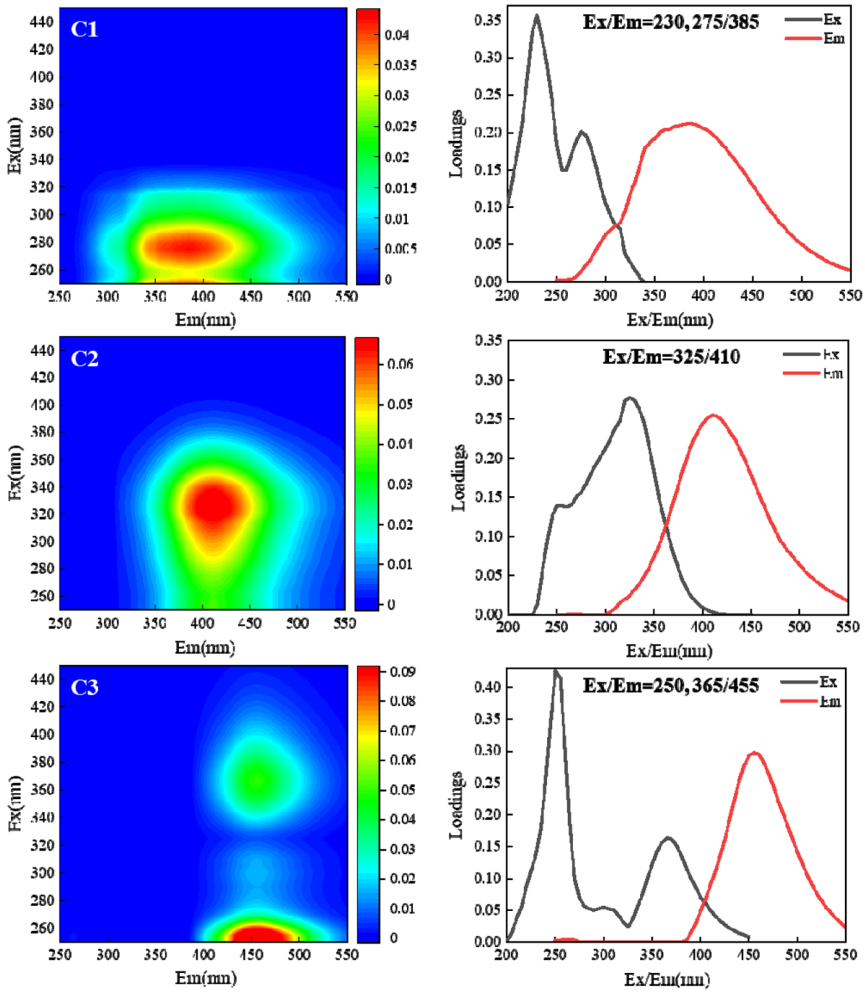


图 3　固相萃取前后样品 EEM−PARAFAC 组分荧光光谱和对应的载荷图

Fig.3　EEM−PARAFAC component fluorescence spectra and corresponding loading plots of samples before and after SPE

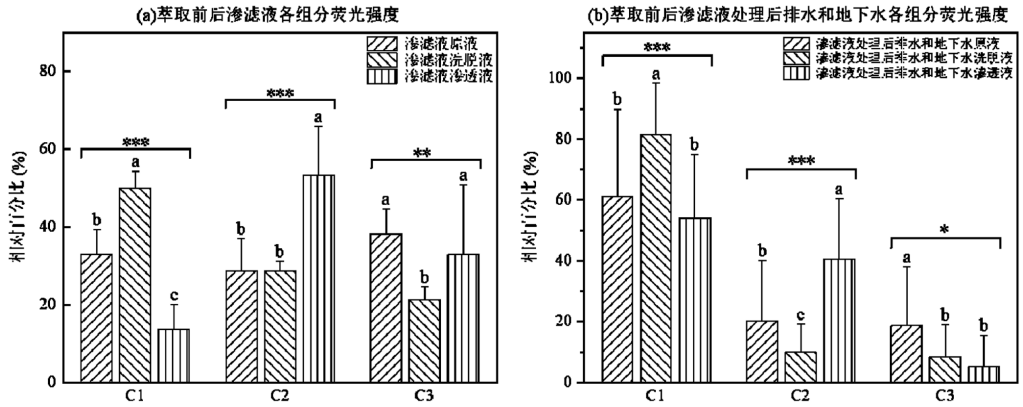


图 4　萃取前后渗滤液、渗滤液处理后的排水和地下水 C1、C2 和 C3 组分荧光强度占比

Fig.4　Proportional fluorescence intensity of components C1, C2, and C3 in leachate, effluent after leachate treatment and groundwater before and after SPE

* P<0.05, ** P<0.01, *** P<0.001;不同字母表示存在显著性差异(P<0.05,LSD)

2.3 萃取前后样品荧光参数分布

根据 EEM 光谱数据计算出样品的 HIX、FI、FRL 和 BIX.从图 5 可以看出,垃圾渗滤液原液、洗脱液和渗透液的四种荧光参数存在显著性差异(P<0.01, ANOVA);渗滤液处理后的排水和地下水三种样品的四种荧光参数也均存在显著性差异(P<0.05,ANOVA),这表明以甲酸为酸化剂、HLB 作为吸附剂的 SPE 对样品的荧光参数具有显著性影响.

HIX 是衡量 DOM 腐殖化程度的重要参数,HIX 值越高表明 DOM 的腐殖化程度和芳香性越强[40].当 6<HIX<10 时,DOM 表现出显著的强腐殖化特征;当 4<HIX<6 时,DOM 为弱腐殖质特征;当 HIX<4 时,DOM 主要来源于生物或水生细菌[18].从图 5(a)可以看出,渗滤液原液 HIX 值(6.64±2.09)>渗透液 HIX 值(5.16±2.37)>洗脱液 HIX 值(2.69±0.61).渗滤液原液中以 C3 组分为主,其高腐殖化程度使 HIX 平均值大于 6;渗透液中 C2 组分占优势,使其 HIX 平均值介于 4~6 之间;而洗脱液中则富含 C1 组分,对应 HIX 平均值小于 4,表明其腐殖化程度较低.这一结果与 PARAFAC 分析的结果一致,表明 HLB 萃取柱主要萃取了腐殖化程度比较低的小分子物质.从图 5(b)可以看出,渗滤液处理后的排水和地下水原液 HIX 值(2.22±2.12)显著高于洗脱液(1.00±1.00)和渗透液(0.81±0.92),渗透液 HIX 值小于洗脱液 HIX 值,主要是由于经过 SPE 处理之后,渗透液中 C3 组分的比例显著降低所致.

FI 是衡量 DOM 来源的重要参数[41],当 FI>1.8 时,DOM 主要以微生物代谢为主,当 FI<1.4 时,DOM 则以陆源输入为主,当 1.4<FI<1.8 时,则表明 DOM 受到陆源与自生源的共同影响[42].从图 5(a)可以看出,垃圾渗滤液的渗透液 FI 值(3.39±0.21)>原液 FI 值(3.07±0.22)>洗脱液 FI 值(2.74±0.05),渗透液样品 FI 值比较高是因为其含有较多的的 C2 组分.从图 5(b)可以看出,渗滤液处理后的排水和地下水原液 FI 值(3.07±0.57)显著高于洗脱液 FI 值(2.57±0.43)和渗透液 FI 值(2.60±0.74),垃圾渗滤液、渗滤液处理后的排水和地下水的三种样品 FI 值都大于 1.8,说明这些样品的 DOM 主要是以微生物源输入为主.

从图 5 可以看出,FRL 指数与 BIX 指数呈现出相似的趋势,其中,FRL 指数用于表示 DOM 中由微生物产生的新鲜有机质所占比例,数值越高则有机质越新鲜,微生物活性贡献越大[43];BIX 指数则用于反映有机质的自生源相对贡献:当 0.6<BIX<0.8 时,DOM 的自生源贡献较小;当 0.8<BIX<1.0 时,自生源的新生有机质增加;而当 BIX>1.0 时,DOM 呈现出强烈的自生源特征[18].在垃圾渗滤液样品中,原液、洗脱液和渗透液的 FRL 值和 BIX 值变化并不显著,主要原因在于此类样品中的 DOM 已高度腐殖化,可供微生物直接利用的有机质含量有限.然而,在渗滤液处理后的排水与地下水样品中,渗透液的 FRL 值(1.24±0.32)显著高于洗脱液 FRL 值(0.99±0.25),渗透液 BIX 值(1.55±0.57)显著高于洗脱液 BIX 值(1.13±0.31),说明 HLB 萃取柱对新鲜有机质的富集能力相对较弱.除此之外,渗滤液处理后的排水和地下水样品的 FRL 值和 BIX 值高于渗滤液原液,说明渗滤液处理后的排水和地下水样品的有机质自生源特征强烈且可降解 DOM 更丰富.

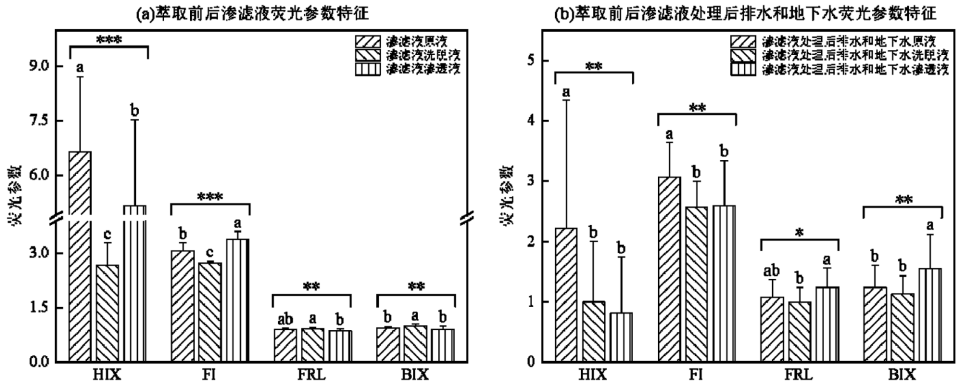


图 5 萃取前后渗滤液、渗滤液处理后的排水和地下水样品的荧光参数特征

Fig.5 Fluorescence parameter characteristics of leachate, effluent after leachate treatment and groundwater before and after SPE

* P<0.05, ** P<0.01, *** P<0.001;不同字母表示存在显著性差异(P<0.05,LSD)

3　结论

3.1　甲酸酸化、HLB 柱吸附及甲醇洗脱萃取工艺萃取的渗滤液、渗滤液处理后排水及地下水 DOM 主要来源于微生物活动产生,腐殖化程度比较低,新鲜度特征和自生源强度不显著.

3.2　甲酸酸化、HLB 柱吸附及甲醇洗脱萃取工艺对水体中 DOM 的质子化能力与洗脱能力弱,可以有效分离与提取水体中类蛋白与类富里酸物质,对大分子的类腐殖酸物质分离纯化效率低,该工艺可用于用于分离与纯化水体中的小分子亲水性氯代 DOM,不建议用来提取纯化高分子量和/或强疏水性 DOM.

参考文献：

[1] Jiang Y, Li R, Yang Y, et al. Migration and evolution of dissolved organic matter in landfill leachate−contaminated groundwater plume [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019,151:104463.

[2] Teng C, Zhou K, Peng C, et al. Characterization and treatment of landfill leachate: A review [J]. Water Research, 2021,203:117525.

[3] Fan H J, Shu H Y, Yang H S, et al. Characteristics of landfill leachates in central Taiwan [J]. Science of the Total Environment, 2006,361(1−3):25−37.

[4] 郑国航,邢明飞,郝智能,等.固相萃取法分离富集环境水体中溶解性有机质的研究进展 [J]. 环境化学, 2021,40(8):2288−2298.
Isolation and concentration of dissolved organic matter by using solidphase extraction method in environmental waters [J]. Environmental Chemistry, 2021,40(8):2288−2298.

[5] Wang X, Wang J, Zhang Y, et al. Characterization of unknown iodinated disinfection byproducts during chlorination/chloramination using ultrahigh resolution mass spectrometry [J]. Science of the Total Environment, 2016,554−555:83−88.

[6] Dittmar T, Koch B, Hertkorn N, et al. A simple and efficient method for the solid‐phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater [J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2008,6(6):230−235.

[7] Dulaquais G, Fourrier P, Maguer J F, et al. Size exclusion chromatography and stable carbon isotopes reveal the limitations of solid phase extraction with PPL to capture autochthonous DOM production [J]. Marine Chemistry, 2023,249:104213.

[8] 肖慧芸,胡锦昇,唐翔宇,等.猪粪溶解性有机质的亲水和疏水组分对土壤中抗生素迁移的影响 [J]. 中国环境科学, 2025:1−15.
Traceability of direct and leakage discharge of domestic sewage based on SDBS and DOM [J]. China Environmental Science, 2025:1−15.

[9] Mckenna A M, Chen H, Weisbrod C R, et al. Molecular comparison of solid−phase extraction and liquid/liquid extraction of water−soluble petroleum compounds produced through photodegradation and biodegradation by FT−ICR mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2021,93(10):4611−4618.

[10] 马晓妍,陈文凤,成芳德,等.两种分子量分级下 DOM 的组分特征及其生物毒性 [J]. 中国环境科学, 2021,41(12):5885−5895.
The spectral characteristics and biotoxicity of fractions obtained from two different DOM molecular weight fractionation methods [J]. China Environmental Science, 2021,41(12):5885−5895.

[11] Li Y, Harir M, Uhl J, et al. How representative are dissolved organic matter (DOM) extracts? A comprehensive study of sorbent selectivity for DOM isolation [J]. Water Research, 2017,116:316−323.

[12] Wang X G, He W, Zeng X J, et al. Molecular response of dissolved organic matter in aquifer to landfill leachate leakage [J]. ACS ES&T Water, 2024,4(9):3931−3942.

[13] Zhan Y, Zeng C, Chen X, et al. Hydrophile−lipophile balance solid phase extraction of surface water organics: Fluorescent elution preference and overlooked fractions [J]. Chemosphere, 2023,330:138770.

[14] Murphy K R, Stedmon C A, Graeber D, et al. Fluorescence spectroscopy and multi−way techniques. PARAFAC [J]. Analytical Methods, 2013,5(23):6557−6566.

[15] Murphy K R, Stedmon C A, Wenig P, et al. OpenFluor−an online spectral library of auto−fluorescence by organic compounds in the environment [J]. Analytical Methods, 2014,6(3):658−661.

[16] Zhang B, Wang Q, Wang C, et al. Effects of solid phase extraction conditions on molecular composition of unknown disinfection byproducts in chlorinated municipal wastewater based on FT−ICR−MS analysis [J]. Talanta, 2024,279:126632.

[17] D'andrilli J, Silverman V, Buckley S, et al. Inferring ecosystem function from dissolved organic matter optical properties: a critical review [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(16):11146−11161.

[18] Huguet A, Vacher L, Relexans S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary [J]. Organic Geochemistry, 2009,40(6):706−719.

[19] 武　静.水体中卤代有机物的分析方法及生成研究 [D]. 荆州:长江大学, 2023.
Wu J. Analysis method and formation of halogenated organiccompounds in water [D]. Jingzhou: Yangtze University, 2023.

[20] 高一嫚.填埋场渗滤液对土壤腐殖质电子转移影响研究 [D]. 北京:中国环境科学研究院, 2024.
Study on the influence of landfill leachate on electron transfer of soil humic substances [D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2024.

[21] 陈旭东.淮河中游地区水体溶解性有机质光谱特征解析 [D]. 淮南:安徽理工大学, 2022.
Chen X D. Spectral Characteristics analysis of dissolved organic matter in aquatic systems of the middle reaches of Huai River [D]. Huainan: AnHui University of Science and Technology, 2022.

[22] Raeke J, Lechtenfeld O J, Wagner M, et al. Selectivity of solid phase extraction of freshwater dissolved organic matter and its effect on ultrahigh resolution mass spectra [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2016,18(7):918−927.

[23] Cui S, Qi Y, Zhu Q, et al. A review of the influence of soil minerals and organic matter on the migration and transformation of sulfonamides [J]. Science of the Total Environment, 2023,861:160584.

[24] Angelico R, Colombo C, Di Iorio E, et al. Humic substances: from supramolecular aggregation to fractal conformation−is there time for a new paradigm? [J]. Applied Sciences, 2023,13(4):2236.

[25] Han H, Feng Y, Chen J, et al. Acidification impacts on the molecular composition of dissolved organic matter revealed by FT−ICR MS [J]. Science of the Total Environment, 2022,805:150284.

[26] Cuss C W, Gueguen C. Relationships between molecular weight and fluorescence properties for size−fractionated dissolved organic matter from fresh and aged sources [J]. Water Research, 2015,68:487−497.

[27] Chen J, Gu B, Leboeuf E J, et al. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions [J]. Chemosphere, 2002,48(1):59−68.

[28] Wershaw R L. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil−water or sediment−water systems [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1986,1(1/2):29−45.

[29] Stalter D, Peters L I, O'malley E, et al. Sample enrichment for bioanalytical assessment of disinfected drinking water: concentrating the polar, the volatiles, and the unknowns [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(12):6495−6505.

[30] Lau S S, Forster A L, Richardson S D, et al. Disinfection byproduct recovery during extraction and concentration in preparation for chemical analyses or toxicity assays [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55(20):14136−14145.

[31] Soto Cárdenas C, Gerea M, Garcia P E, et al. Interplay between climate and hydrogeomorphic features and their effect on the seasonal variation of dissolved organic matter in shallow temperate lakes of the Southern Andes (Patagonia, Argentina): a field study based on optical properties [J]. Ecohydrology, 2017,10(7):1872.

[32] Seredynska−Sobecka B, Stedmon C A, Boe−Hansen R, et al. Monitoring organic loading to swimming pools by fluorescence excitation−emission matrix with parallel factor analysis (PARAFAC) [J]. Water Research, 2011,45(6):2306−2314.

[33] Lu K, Gao X, Yang F, et al. Driving mechanism of water replenishment on DOM composition and eutrophic status changes of lake in arid and semi−arid regions of loess area [J]. Science of the Total Environment, 2023,899:165609.

[34] Galletti Y, Gonnelli M, Retelletti Brogi S, et al. DOM dynamics in open waters of the Mediterranean Sea: New insights from optical properties [J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2019,144:95−114.

[35] Chen M, Kim J H, Nam S I, et al. Production of fluorescent dissolved organic matter in Arctic Ocean sediments [J]. Scientific Reports, 2016,6:39213.

[36] Gamrani M, Eert J, Williams W J, et al. A river of terrestrial dissolved organic matter in the upper waters of the central Arctic Ocean [J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2023,196.

[37] Dainard P G, Guéguen C. Distribution of PARAFAC modeled CDOM components in the North Pacific Ocean, Bering, Chukchi and Beaufort Seas [J]. Marine Chemistry, 2013,157:216−223.

[38] Catala T S, Reche I, Fuentes−Lema A, et al. Turnover time of fluorescent dissolved organic matter in the dark global ocean [J]. Nature Communications, 2015,6:5986.

[39] Chen M, Kim J H, Nam S I, et al. Production of fluorescent dissolved organic matter in Arctic Ocean sediments [J]. Scientific Reports, 2016,6(1):39213.

[40] Ohno T. Fluorescence inner−filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2002,36(4):742−746.

[41] Mcknight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. Limnology and Oceanography, 2001,46(1):38−48.

[42] Mcelmurry S P, Long D T, Voice T C. Stormwater dissolved organic matter: influence of land cover and environmental factors [J]. Environmental Science & Technology, 2014,48(1):45−53.

[43] Parlanti E, Wörz K, Geoffroy L, et al. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs [J]. Organic Geochemistry, 2000,31(12):1765−1781.

作者简介：梁增银(1998−),男,山东聊城人,硕士研究生,研究方向为有机固体废弃物处置与资源化.发表论文 3 篇.1217999388@qq.com.