

分析与监测

吸收光谱法评估垃圾渗滤液中有机质含量

管益东¹, 张仁珍¹, 李海妮², 徐佳¹, 盛琳¹, 赵亚乾^{1,3}

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院 大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044; 2. 无锡城市发展集团有限公司, 江苏 无锡 214062; 3. 爱尔兰都柏林大学 土木工程系, 爱尔兰)

摘要: 快速测定垃圾渗滤液中的有机质对于了解渗滤液污染性质具有重要意义。采用标准方法测定垃圾渗滤液的化学需氧量(COD)并同时测定对应的吸光度值 Abs, 尝试建立回归方程以 Abs 估算 COD。实验结果表明, 分别采用定量滤纸过滤与离心处理后, 垃圾渗滤液 Abs 没有显著差别($p < 0.01$), 离心处理较过滤更为简单便捷。对垃圾渗滤液在 254、365、410 nm 处 Abs 与 COD 进行多元线性回归, 方程拟合程度较好, 最优拟合方程 R^2 值为 0.86, 可以用于快速估算垃圾渗滤液的 COD 含量。

关键词: 紫外吸光度值; 化学需氧量; 垃圾渗滤液; 多元线性回归方程

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)10-0123-05

Estimation of Organic Matter Content in Landfill Leachate by Absorption Spectrometry

GUAN Yi-dong¹, ZHANG Ren-zhen¹, LI Hai-ni², XU Jia¹, SHENG Lin¹,
ZHAO Ya-qian^{1,3}

(1. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Wuxi Urban Development Group Co. Ltd., Wuxi 214062, China; 3. School of Civil Engineering, University College Dublin, Ireland)

Abstract: Rapid determination of the organic matter content in the landfill leachate is important to understand the landfill leachate pollution. The COD and corresponding UV absorbance of landfill leachate were measured by standard method (potassium dichromate method) and UV absorption, respectively, to explore the regression equations for the purpose of rapidly estimating COD. Prior to the measurement, two pretreatment approaches of centrifuge and filtration were used. The results indicated that there was no significant difference ($p < 0.01$) in the UV absorbance values of landfill leachate between the two pretreatment methods while the centrifuge was simpler and more convenient than filtration. The optimized multivariate linear regression equation ($R^2 = 0.86$) could be established and used for COD estimation while

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101-013-02); 江苏省高校自然科学基金资助项目(15KJB610011); 江苏高校品牌专业建设工程资助项目(PPZY2015C222)

the Abs_{254} (UV absorbance at 254 nm), Abs_{365} and Abs_{410} were applied to be independent factors.

Key words: UV absorbance; chemical oxygen demand; landfill leachate; multivariate linear regression equation

吸收光谱法是利用物质对光的选择性吸收而建立的分析方法,也是测定水中无机物与有机物含量的基本方法之一^[1],它具有成本低廉、操作简单安全、分析周期短的优点。已有大量研究表明:废水的吸光度 Abs 可用以评估水中有机质含量^[2], Abs_{254} 可反映水中芳香性和具有双键结构的物质含量,综合反映水样中有机化合物的紫外吸收程度,从而确定水或废水中有机质浓度^[3],近年来国内研究者也将其作为表征水中有机质浓度的控制指标^[4,5]。

重铬酸钾法是测定污水化学需氧量(COD)的首选方法,其重现性较好,测定结果可靠。但该方法测定 COD 时需要加热回流 2 h,耗费时间长;所用硫酸银价格比较昂贵;重铬酸钾是剧毒物质,实验产生的酸性重金属废水属危险化学品,无害化处理成本高;实验采用硫酸-硫酸银作为催化剂,此试剂具有强腐蚀性,须谨慎操作。其次,重铬酸钾法复杂的操作方法使得其无法在取样地点进行现场测量,必须在实验室进行测定。近些年来,快速密闭催化消解法测定 COD 逐渐得到了越来越多的应用,通过在经典的重铬酸钾与硫酸体系中加入助催化剂:硫酸铝钾与钼酸铵,并在密闭消解罐中消解,该法可最快在 20~30 min 内得到实验结果,但需购置专用消解器,在基层监测分析单位的应用还较少。垃圾渗滤液是降水对填埋场固体废弃物淋洗过程中产生的液体,通常成分复杂、污染物浓度高^[6,7],其 COD 的监测与分析过程较一般生活污水更为复杂繁琐。吸收光谱法是一种物理方法,无需耗费化学试剂,得到了众多研究者的关注^[3,8],然而目前采用紫外吸收光谱法测定垃圾渗滤液中有机质含量的研究还较少。为此,笔者研究组采用吸收光谱法与重铬酸钾法测定垃圾渗滤液的吸光度值与 COD 值,建立垃圾渗滤液吸光度值与 COD 值的回归方程,旨在尝试实现垃圾渗滤液 COD 值的快速测定。

1 材料与方法

1.1 样品采集

实验用垃圾渗滤液采自两部分:①渗滤液原液取自长三角地区某大型市政垃圾填埋场,并根据需

要进行稀释,共计 12 个样品;②使用土壤滤器 MSL (Multi-soil Layering) 处理垃圾渗滤液原液后,其出水根据需要进行稀释,共计 22 个样品。取样时,用经蒸馏水冲洗过的 500 mL 塑料瓶保存垃圾渗滤液,并在 2 h 内运回实验室,于 4 ℃ 的冰箱内储存,3 d 内完成 COD 与吸光度测定。本实验共持续 31 d,共计 5 批次。

1.2 分析方法

实验用化学品均为分析纯或者优级纯,实验用水为蒸馏水或超纯水。

主要仪器有:UV-1800PC 紫外分光光度计(上海美谱达仪器有限公司),TDZ5-WS 离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司),PHB-4 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司),ML3-4 型控温电热板(天津市泰斯特仪器有限公司),CP224C 型电子天平。

吸收光谱法的具体测定方法如下:将每个渗滤液样品分为两部分,一部分经中速定量滤纸过滤后,取滤过液进行后续测定;另一部分倒入 100 mL 离心管,置入离心机,离心速度为 5 000 r/min、离心 8 min 后取上清液进行后续测定。使用超纯水进行空白校零,将滤过液与上清液置入 1 cm 厚度比色皿,放入比色槽,在 200~1 000 nm 波长范围内,以 2 nm 间隔进行全波长扫描,并记录每个波段对应的垃圾渗滤液样品的吸光值,其中 222、232、254、365 和 410 nm 处的吸光值分别记为 Abs_{222} 、 Abs_{232} 、 Abs_{254} 、 Abs_{365} 与 Abs_{410} 。垃圾渗滤液 COD 采用重铬酸钾法测定^[9]。

1.3 数据分析

采用 Excel 2003 与 Origin 8 进行方差分析与线性回归方程拟合,显著性水平 p 值为 0.05。

2 结果与讨论

2.1 吸光度值测定时预处理方法选择

实验中利用方差分析比较了定量滤纸过滤与离心这两种方法,结果见图 1。图 1 表明,渗滤液经生物滤器处理后,在 200~600 nm 范围内,出流液无论经过滤还是离心,二者吸光值没有显著性差异 [$p < 0.01$,图 1(a)和图 1(b)];渗滤液原液经过滤或者

离心后,二者吸光值没有显著性差异 $[p < 0.01]$,图1(c)].该结果表明两种方法没有显著性差异,均可以作为吸收光谱法测定垃圾渗滤液吸光值的前处理方法。考虑到离心操作的便宜性,本研究后续实验均采用离心的方法。

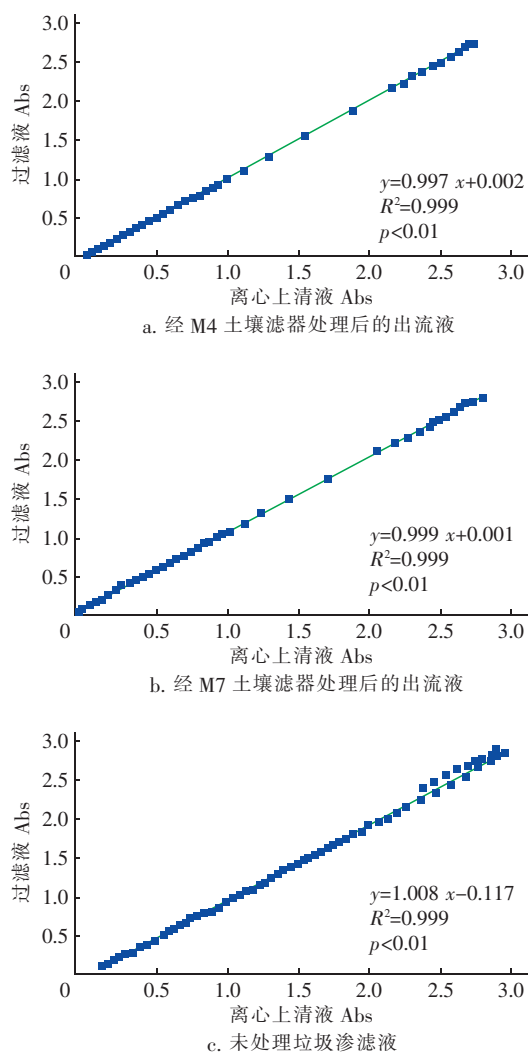


图1 过滤后滤过液吸光值与离心后上清液吸光值

Fig.1 Absorbance of the filtrate and the centrifugate

全波段扫描结果见图2。

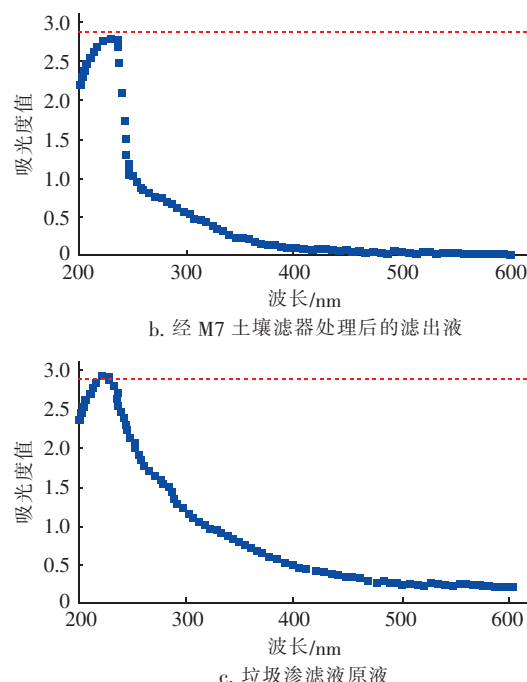
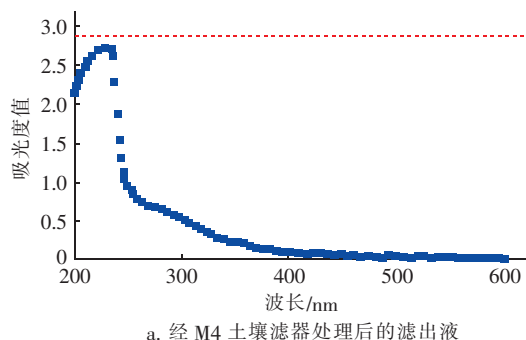


图2 渗滤液离心后的最大吸收峰

Fig.2 Maximum absorbance wavelength of the landfill leachate after centrifugation

图2(a)、(b)、(c),分别在232、232与222 nm处出现了最大吸收峰,由于M4土壤滤器与M7土壤滤器在222 nm处吸光值较232 nm处差值分别为-0.06(约-2.1%)、-0.06(约-2.2%),为了方便,统一将土壤滤器出水与垃圾渗滤液原液的最大吸收峰确定为222 nm。

2.2 垃圾渗滤液吸光度预测COD的回归方程

对垃圾渗滤液吸光值和COD进行线性回归方程拟合,可得到回归方程(见表1)。需要说明,尽管发现222 nm处有一最大吸收峰,但222 nm吸光值和COD的线性拟合方程并不理想, R^2 只有0.011,且 $p=0.71$,部分原因是由于紫外区吸光值能反映出渗滤液中所富含的苯类化合物与腐殖质类物质^[6],而这两种物质作为渗滤液的有机物组分之一,通常只有部分能在COD值中得到反映,故二种方法测定物质不完全一致。这个结果也与池勇志等^[10]报道一致,故后续只进行了254、365和410 nm吸光值与COD的线性回归分析,可见垃圾渗滤液COD可以与其在254、365和410 nm处吸光值有较好的线性关系, R^2 分别为0.57、0.84和0.72,且均达到极显著相关($p < 0.01$)。254 nm处吸光值已广泛用于替代COD来量化水中有机质含量^[5,10],365

和 410 nm 处吸光值分别用于表征水中悬浮物和胶体含量^[10]与色度^[11,12]。由于实验中垃圾渗滤液已经离心处理,故溶液中主要含胶体和色度物质,而渗滤液呈深褐色的溶解性物质与胶体颗粒中含有大量直链脂肪族化合物、腐殖酸与芳香类化合物等^[6,12],这些物质本身都是构成 COD 的主要成分,为此尝试进行了多元线性回归分析,以便提高回归方程的预测能力。

表 1 COD 与 254、365 和 410 nm 处吸光度值的线性拟合方程(未稀释)

Tab. 1 Linear regressions of COD versus absorbance values (without dilution of the landfill leachate)

| 项目 | 方程 |
|-----|---|
| (A) | $\text{COD} = 289.54\text{Abs}_{254} - 94.17, R^2 = 0.57, p < 0.01, n = 16$ |
| (B) | $\text{COD} = 676.17\text{Abs}_{365} + 55.28, R^2 = 0.84, p < 0.01, n = 16$ |
| (C) | $\text{COD} = 312.51\text{Abs}_{254-365} + 70.53, R^2 = 0.26, p < 0.05, n = 16$ |
| (D) | $\text{COD} = 824.85\text{Abs}_{410} + 180.61, R^2 = 0.72, p < 0.01, n = 16$ |
| (E) | $\text{COD} = -44.51\text{Abs}_{254} + 752.94\text{Abs}_{365} + 96.79, R^2 = 0.81, p < 0.01, n = 16$ |
| (F) | $\text{COD} = 101.56 - 197.6\text{Abs}_{254} + 1991.3\text{Abs}_{365} - 1293\text{Abs}_{410}, R^2 = 0.86, p < 0.01, n = 16$ |

二元线性回归方程与三元线性回归方程见表 1 中(E)、(F),其 R^2 分别为 0.81 和 0.86, $p < 0.01$, 方程(F)为最优拟合方程。此外,这也反映出 254、365 和 410 nm 处吸光值之间有一定程度的自相关关系,而多元线性回归方程(E)与(F)利用了更多的自变量后,改善了模型拟合程度,提高了方程的预测能力。

由于实验中渗滤液 COD 浓度较高,最高值达 1 116 mg/L,平均为 516 mg/L,其在 254 nm 处平均吸光度值为 2.11,最大与最小吸光度值分别为 4.24 与 0.83。而根据朗伯-比尔定律,吸光度值大于 1 时可能会降低实验准确度^[1]。为此实验中稀释了渗滤液样品,以检验稀释后吸光度值与 COD 线性关系是否受到影响,结果见表 2。可见,渗滤液在 254 nm 和 365 nm 处吸光值与 COD 有较好的线性关系, R^2 分别为 0.57 和 0.47,均达到极显著相关($p < 0.01$),但 410 nm 处吸光值与 COD 相关性较差, R^2 只有 0.10,未达到显著性相关水平($p = 0.12$)。为此尝试用多元线性回归方程来提高方程对 COD 的

拟合程度,其中二元线性方程(K)的 R^2 值为 0.54,三元线性方程(L)和(M)的 R^2 值分别为 0.50 和 0.55,三个方程的 R^2 值均小于一元线性方程(G) (R^2 值为 0.57),故选取方程(G)作为渗滤液稀释后紫外吸光值与 COD 拟合方程。

表 2 渗滤液稀释后吸光度值与 COD 拟合方程

Tab. 2 Linear regressions of COD versus absorbance values after dilution of the landfill leachate

| 项目 | 方程 |
|-----|---|
| (G) | $\text{COD} = 163.43\text{Abs}_{254} + 27.15, R^2 = 0.57, p < 0.01, n = 16$ |
| (H) | $\text{COD} = 550.33\text{Abs}_{365} + 50.86, R^2 = 0.47, p < 0.01, n = 16$ |
| (I) | $\text{COD} = 211.90\text{Abs}_{254-365} + 31.60, R^2 = 0.55, p < 0.01, n = 16$ |
| (J) | $\text{COD} = 495.43\text{Abs}_{410} + 118.65, R^2 = 0.10, p = 0.12 > 0.05, n = 16$ |
| (K) | $\text{COD} = 151.76\text{Abs}_{254} + 46.73\text{Abs}_{365} + 27.09, R^2 = 0.54, p < 0.01, n = 16$ |
| (L) | $\text{COD} = -8.10\text{Abs}_{254} + 8.10\text{Abs}_{365} + 8.10\text{Abs}_{254-365} + 29.0, R^2 = 0.50, p < 0.01, n = 16$ |
| (M) | $\text{COD} = 48.27 + 19.71\text{Abs}_{254} + 886.6\text{Abs}_{365} - 761.4\text{Abs}_{410}, R^2 = 0.55, p < 0.01, n = 16$ |

2.3 讨论

过滤与离心是污水或废水测定吸光度值前常用的预处理方法,特别是过滤后测定吸光度值的方法最为常见^[3,5,10]。但过滤方法存在一些缺点:由于受到定量滤纸或滤膜孔径的限制,过滤速度较慢,且使用滤纸时初滤液一般要弃去,而滤膜成本则较高;况且无论使用滤纸或者滤膜,通常均为手工操作,实验速度慢且耗费人力较多。相较于过滤,离心后测定吸光值的报道则很少。根据第 2.1 节结果可知,离心与过滤方法没有显著性差异,因离心操作可同时处理多个样品不使用滤纸或滤膜等一次性消耗材料,较于过滤方法,更是省时、省力、费用低。因此,本实验所采用的离心预处理方法,具有较好的实用性,且使用费用较低。

尽管使用紫外分光光度法评估地表水^[2,3]、生活污水^[8]或者煤制气废水^[4]等中有机质含量方面已有不少研究,但这些研究主要集中在低污染浓度范围,特别是在垃圾渗滤液方面的研究应用还不多见。有研究者也开展了紫外分光光度法测定垃圾渗滤液原液 COD 的研究,但 COD 浓度较低,在 20 ~ 255 mg/L 之间^[10],而且并未用生物反应器处理垃

圾渗滤液,拟合方程也并未用于估算处理后的垃圾渗滤液 COD。本实验中采集了垃圾渗滤液原液与 MSL 处理后的垃圾渗滤液, COD 测定范围在 141 ~ 1 116 mg/L 之间;所建立的线性拟合方程既可评估垃圾渗滤液原液 COD,也可估算 MSL 处理后的垃圾渗滤液 COD,故本研究结果较已有研究^[10]具有更大的适用范围。尽管本研究采用该方法估算了垃圾渗滤液 COD,但限于实验工作量,仍需要进一步积累试验数据与继续量化分析影响 COD 测定的干扰因子,并修正拟合方程,以提高拟合方程的准确度。

3 结论

① 垃圾渗滤液原液经过滤或者离心后,二者吸光值没有显著性差异($p < 0.01$),两种方法均可以作为紫外分光光度法测定垃圾渗滤液吸光值的前处理方法,而离心操作较过滤更为简单便宜。

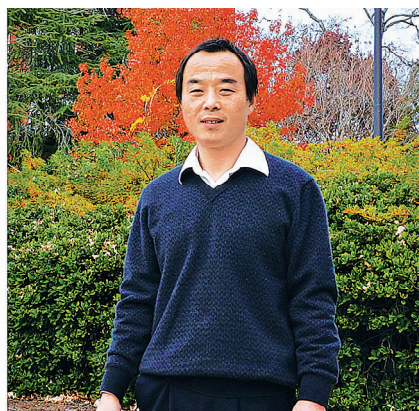
② Abs_{254} 在 0.83 ~ 4.24 之间时,三元线性回归方程较适用于估算未稀释垃圾渗滤液 COD,最优拟合方程为: $COD = 101.56 - 197.6Abs_{254} + 1991.3Abs_{365} - 1293Abs_{410}$ 。 Abs_{254} 在 0.40 ~ 2.36 之间时,一元线性拟合方程较适用于估算稀释后渗滤液 COD,最优拟合方程为: $COD = 163.43Abs_{254} + 27.15$ 。两拟合方程均可用于评估渗滤液原液与对应土壤滤器处理后渗滤液有机质含量。

参考文献:

- [1] 黄君礼,吴明松. 水分析化学(第4版)[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2013.
- [2] Mrkva M. Evaluation of correlations between absorbance at 254 nm and COD of river waters[J]. Water Res, 1983,17(2):231-235.
- [3] Musikavong C, Wattanachira S. Reduction of dissolved organic matter in terms of DOC, UV_{254} , SUVA and THMFP in industrial estate wastewater treated by stabilization ponds[J]. Environ Monit Assess, 2007,134(1):489-497.
- [4] 刘莹,盛飞,陈文婷,等. UV_{254} 在煤制气废水处理中的指示作用[J]. 环境工程学报,2015,9(4):1809-1814.
- [5] 付英,高宝玉. 聚硅酸铁对溶解性有机物与浊度的去除[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2010,34(1):134-138.
- [6] Kjeldsen P, Barlaz M A, Rooker A P, et al. Present and

long-term composition of MSW landfill leachate: A review [J]. Crit Rev Environ Sci Technol, 2002, 32(4):297-336.

- [7] Guan Y D, Chen X, Zhang S, et al. Performance of multi-soil-layering system (MSL) treating leachate from rural unsanitary landfills[J]. Sci Total Environ, 2012, 420:183-190.
- [8] Nataraja M, Qin Y, Seagren E A. Ultraviolet spectrophotometry as an index parameter for estimating the biochemical oxygen demand of domestic wastewater [J]. Environ Technol, 2006, 27(7):789-800.
- [9] 国家环境保护总局,《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第4版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [10] 池勇志,李毓,张春青,等. 紫外分光光度法测定垃圾渗滤液 COD[J]. 环境卫生工程,2005,13(2):19-21.
- [11] Chen X, Sato K, Wakatsuki T, et al. Effect of aeration and material composition in soil mixture block on the removal of colored substances and chemical oxygen demand in livestock wastewater using multi-soil-layering systems[J]. Soil Sci Plant Nutr, 2007, 53(4):509-516.
- [12] 沈小星,陈哲铭,方士,等. 老龄垃圾渗滤液混凝-催化臭氧氧化工艺研究[J]. 浙江大学学报:农业与生命科学版,2006,32(4):449-454.



作者简介:管益东(1973-),男,河北安新人,博士,讲师,注册环保工程师,主要研究方向为固体废物处理及污水处理技术,已发表相关论文二十余篇。

E-mail: yidongguan@163.com

收稿日期: 2016-07-04