

土壤三卤甲烷生成潜能的测定*

杨秀虹¹, 李适宇¹, 仇荣亮², 王 鹏¹, 李世华¹

(1. 中山大学环境科学研究所, 广东 广州 510275; 2. 中山大学环境科学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 通过模拟由土壤进入水源中的有机物质在自来水净化系统消毒条件下所发生的卤化反应, 探讨了测定土壤三卤甲烷生成潜能 (THMFP) 的方法, 并对各种实验条件 (如水土体积质量比、振荡时间、加氯量等) 的设定进行讨论, 确定了各实验条件分别为: 过 60 目筛土样, 振荡 4 h, 水样 pH 为 7.0 ± 0.1 , 反应温度 20 °C, 投加的氯的质量浓度为 8 mg/L, 反应时间 24 h.

关键词: 土壤; 三卤甲烷 (THMs); 三卤甲烷生成潜能 (THMFP)

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 01-0105-03

在饮用水加氯消毒过程中, 水中的氯和溴能与水中的有机物发生化学反应而生成具有致癌、致突变作用的物质三卤甲烷 (trihalomethanes, 简称 THMs, 包括 CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl 和 CHBr_3). 源水中的腐殖酸类物质是氯化过程中生成 THMs 的重要前驱物质^[1]. 降雨作用下, 土壤中腐殖质通过地表径流冲刷淋洗等途径进入水体, 成为水源水中 THMs 前驱物质的重要来源^①, 故研究土壤三卤甲烷生成潜能 (THMFP, 指在一定加氯反应条件下形成 THMs 的质量浓度) 对控制和削减水源中 THMs 前驱物质具有重要的指导意义.

目前对 THMFP 的研究主要针对供水系统^[2], 其测定方法不能直接应用于土壤 THMFP 的测定. 本文采用振荡浸出方法, 模拟有机质由土壤进入水体并在自来水净化系统消毒条件下进行卤化反应, 探讨了测定土壤 THMFP 的方法. 文^[3,4]研究表明, 源水中悬浮态有机物是氯化过程中生成氯仿的主要前驱物质. 为比较土壤中溶解态 (可过滤态) 有机物 (d-THMFP) 与悬浮态 (不可过滤态) 有机物对 THMs 生成量的贡献情况, 本方法分别测定了 d-THMFP 和可溶性有机物与固态非可溶性有机物共存时的 THMFP (t-THMFP).

1 实验方法

1.1 土样预处理

将土样在室温下尽快风干, 并磨细过筛.

1.2 制取反应水样

准确称取一定量的待测土样于具塞玻璃瓶

中, 按一定的水土比加入相应量的高纯水, 然后将水土混合样置于振荡器上连续振荡一定时间. 振荡完毕, 静置后取上层液到干燥洁净的玻璃瓶中, 充分混匀, 取一部分水样用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜抽滤.

1.3 水样的氯化反应

取 100.0 mL 水样 (过滤水样或未过滤水样) 于 100 mL 的比色管中, 然后按设定的加氯量往水样中加入一定量新配制的 NaClO 溶液, 并用力摇匀, 立即用 HCl 或 NaOH 溶液快速调节水样的 pH 至设定值. 将水样置于生化培养箱中在某一设定温度下, 恒温密闭避光反应一定时间, 然后加入还原剂 (如抗坏血酸), 密封后强烈振荡 1 min, 以结束氯化反应.

1.4 测定水样中的 THMs 的质量浓度

水样氯化反应结束后, 用气相色谱法尽快测定水样中 THMs 的质量浓度.

整个实验测定流程如图 1 所示.

2 结果与分析

影响土壤浸出液氯化反应的条件很多, 据有关研究表明^[1,5], 随水样 pH 值的增高, THMs 形成量越大; 在一定范围内, 加氯量越多, THMs 形成量越高; 水温升高, THMs 的量也增加; 在一定时间内, THMs 的生成量随加氯后接触时间的增长而增加; 此外还需考虑土样粒径、水土体积质量比、土壤浸提时间 (即振荡时间) 等条件的影响. 由于本实验的设计是基于模拟不同土壤

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (49771071); 广东省自然科学基金资助项目 (970124)

收稿日期: 2000-07-12; 作者简介: 杨秀虹 (1975-), 女, 博士研究生.

① 大阪府水道部. 微量有机物质发生源调查报告书, 1989 (日文).

来源的有机质在自来水净化系统消毒条件下生成 THMs 的质量,即测定的是 THMF,故以上实验条件的选取应以实际情况为依据。

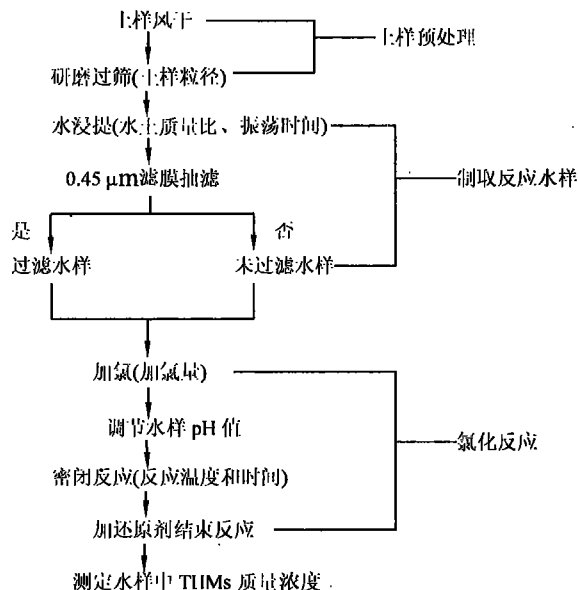


图1 土样 THMF 的测定流程图

Fig.1 Procedure for determination of THMF in soil

2.1 土样粒径

用新鲜土样测定 THMF,能够反映土壤在自然状态时的卤代活性,较符合实际情况。但新鲜土样较难混匀,称样误差较大,且不同土样的测定结果可比性较差,为此应将土样风干并研磨过筛,选取过同一目筛的土样进行实验。土样粒径的选取主要是保证有较好的浸提效果,又不能磨得过细,以致与实际情况相差太大。本研究采用过 60 目筛的土样进行实验。

供试土样分别采自韶关和阳山县高峰镇的红壤(1号)和石灰土(2号),两者的母岩类型分别为花岗岩和石灰岩,植被类型分别为桉林和布荆。采样层次均为表层土(0~20 cm)。

2.2 水土体积质量比

天然水体中悬浮微粒(SS)的浓度一般为数至数百 mg/L,如水土体积质量比太大(即 SS 浓度太小),则在实验条件下难以取得较好的浸提效果,特别是那些有机质质量分数较低的土样可能会检测不出 THMs。为得到较好的实验效果,取 5 种水土体积质量比(mL:g),分别为 20 000:1、2 000:1、500:1、200:1 和 100:1,测定结果如图 2 所示。其它实验条件为:振荡 4 h,水样 pH 值为 7.0 ± 0.1 ,反应温度 20 °C,投加氯的质量浓度 15 mg/L,反应 24 h。

由图可见,土壤浸出液(包括过滤水样和未过滤水样)中 THMs 生成量随水土体积质量比的减小而增加。当水土体积质量比为 20 000:1 时,4 种浸出液中 THMs 的质量浓度均为 11 $\mu\text{g/L}$ 以下。当水土体积质量比为 2 000:1 时,THMs 的质量浓度可达 18 $\mu\text{g/L}$ 以上。所以,在加氯量更低(接近水厂的实际加氯量,其质量浓度比 15 mg/L 更低)情况下,这 2 种土壤所选取的水土体积质量比应小于 2 000:1 才能得到较好的浸提效果。为此,取水土体积质量比为 500:1。

2.3 浸提时间

浸提时间(即振荡时间)影响土壤中 THMs 前驱物质的浸出程度。一般地,在一定浸提时间范围内,即未达到吸着一释放平衡时,随浸提时间的增加,浸提液中有机物的量会有所增加,但增加的程度视不同土壤而异,与土壤性质有关。可通过时间系列实验确定合适的浸提时间,确保有较好的浸提效果,同时兼顾不同土样的测定结果有可比性。

取 1、2、4、6 和 8 h 共 5 种振荡时间,测定结果见图 3。水土体积质量比为 500:1,其它实验条件同 2.2(振荡时间除外)。

由图可见,随振荡时间的延长,过滤水样和未过滤水样中 THMs 生成量均略有增加,但不明显。故本研究取振荡时间为 4 h。

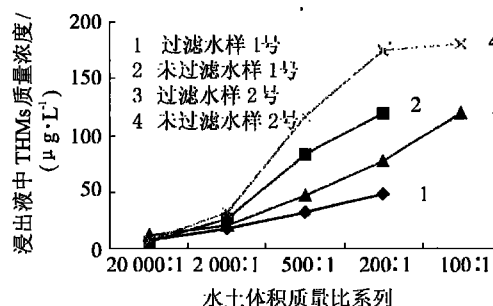


图2 水土体积质量比与浸出液中 THMs 质量浓度的关系

Fig.2 Relationship between water/soil ratio and THMs concentration in extracted solution

2.4 水样的 pH 值

一般,水厂加氯消毒时水体的 pH 值为 7.0 左右,故取水样氯化反应时的 pH 值为 7.0 ± 0.1 。

2.5 反应温度

反应温度可选被研究区域的年平均气温。根据广东的年平均气温,取 20 °C 作为反应温度。

2.6 加氯量

加氯量的确定主要考虑在规定的反应时间之

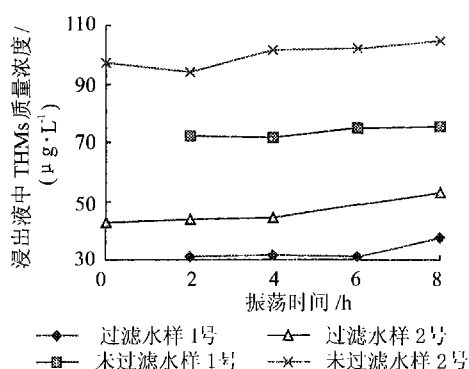


图3 振荡时间与浸出液中THMs的质量浓度的关系

Fig.3 Relationship between shaking time and

THMs concentration in extracted solution

内有足够的氯与水样中的有机物反应,即反应结束后水样中的余氯量不为零,可参考供水系统的实际情况来设定余氯量.如在我国,根据灭菌杀藻要求,饮用水中余氯不得小于0.3 mg/L.对不同土样而言,其浸提液中有机的质量浓度不同,故需氯量也不同.需对反应结束时的余氯量规定了某一约定值范围之后,通过条件实验来确定合适的加氯量.本研究取投加氯的质量浓度为8 mg/L,使反应结束时余氯的质量浓度>1 mg/L.

2.7 反应时间

由于管网中余氯的存在,自来水在输送过程中THMs的生成量会继续增加.可取自来水在给水管网中最长的停留时间为反应时间(如美国的7 d标准).但考虑到氯化反应开始时反应速度较快,反应一段时间后THMs的生成量趋于稳定,所以可适当减少反应时间以缩短测定周期.本研究中各土样浸出液的反应时间统一取24 h.

将土样浸出液的氯仿生成量换算成每克土的氯仿生成量,即土样的THMFP.红壤的d-THMFP和t-THMFP分别为10.6 μg/g和22.8 μg/g,石灰

土分别为21.2 μg/g和36.8 μg/g.

3 讨论

由于大多数有机物都可能是THMs的前驱物质,而且THMs是挥发性物质,在水样中的含量很低,为μg/L级,因此整个实验过程应尽量杜绝可能出现的干扰.

(1) 所有玻璃器皿应先用洗涤剂浸泡,然后依次用自来水、蒸馏水冲洗,于125℃烘箱中加热1 h,然后在已知不存在有机物的地方冷却.

(2) 水样和标准溶液尽量用具聚四氟乙烯衬里螺帽的小口玻璃容器装.

(3) 本实验所用的土样浸提剂和配制试剂的蒸馏水应为无有机物蒸馏水^[6].

(4) 避免由试剂、溶剂和容器等带来的干扰.

(5) 整个操作过程要尽量快速、密闭避光,以防止挥发损失和其它有机污染等.

参考文献:

- [1] 黄君礼,寇广中,杨滨生.水中腐殖酸等前驱物对卤仿形成的影响[J].环境化学,1987,6(5):14-21.
- [2] 黄君礼,霍范菊,王学风,等.饮用水氯化中THMFP的预测模式研究[J].环境科学进展,1995,3(5):50-56.
- [3] 陶澍,王永华,刘文新,等.引滦水中不同形态天然有机物的卤代活性[J].环境科学学报,1994,14(1):19-23.
- [4] 刘文新,陶澍,王永华.京密引水中不同形态天然有机物的卤代活性[J].中国环境科学,1996,16(5):369-372.
- [5] 李建渠,李灵芝.饮用水中卤代消毒副产物的产生和影响因素的研究[J].重庆环境科学,1998,20(3):55-57.
- [6] 美国公共卫生协会,美国自来水厂协会,水污染控制联合会编著.水和废水标准检验法[M].第15版.宋仁元,等译.北京:中国建筑工业出版社,1985.1108-1116.

A Method for Determination of Trihalomethane Formation Potential in Soil

YANG Xiu-hong¹, LI Shi-yu¹, QIU Rong-liang², WANG Peng¹, LI Shi-hua¹

(1. Institute of Environmental Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

2. Department of Environmental Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A method for determining the trihalomethane formation potential (THMFP) in soil is shown based on a simulating examination of halogenating reaction of THM precursors in raw waters from soils under the similar conditions as in water purification processes. The design of experimental conditions (such as water/soil ratio, shaking time, chlorine dose etc.) is discussed. The selected test conditions are as follows: soils passed through a 0.25 mm sieve, shaking time of 4 h, pH controlled at 7.0 ± 0.1 , chlorine dose of 8 mg/L, reaction temperature of 20℃, reaction time of 24 h.

Keywords: soil; trihalomethanes (THMs); trihalomethane formation potential (THMFP)