

灌溉模式对土壤中 DOC 及 DBPs 前驱物形成的影响

杨晓波¹, 李慧²

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广东广州 510006; 2. 华东师范大学资源与环境科学学院环境科学系, 上海 200062)

摘要 [目的] 为水源水的保护和水的氯化处理提供参考。[方法] 对 2 种不同灌溉模式的土壤进行萃取, 用萃取液进行加氯反应并测定反应生成的消毒副产物的浓度。[结果] Soil_{连续}的 DOC 浓度和需氯量分别为 59.8 和 45.5 mg/L, Soil_{定期}的 DOC 浓度和需氯量分别为 7.5 和 11.9 mg/L。Soil_{连续}和 Soil_{定期}土壤萃取液的电导率分别为 2.71 和 1.22 dS/m。Soil_{连续}的 THMs 生成量比 Soil_{定期}的 THMs 生成量高 71.4%。Soil_{连续}和 Soil_{定期}的 CHCl₃ 比例分别为 83.1% 和 67.8%, Soil_{连续}中 3 种 THMs 的浓度较高。Soil_{连续}和 Soil_{定期}的 HAAs 生成量分别为 1 393.8 和 480.7 μg/L, Soil_{连续}中检出卤乙酸的浓度高于 Soil_{定期}。THMs 和 HAAs 生成量与 DOC 浓度呈正相关。Soil_{连续}和 Soil_{定期}的 Br 浓度分别为 0.36 和 0.32 μg/L, Br/DOC 值分别为 0.006 和 0.043 μg/mg, Soil_{连续}的 DBPs 浓度高于 Soil_{定期}的 DBPs 浓度。[结论] 灌溉模式对土壤 DOC 浓度及 THMs 与 HAAs 的生成具有显著影响。

关键词 消毒; 消毒副产物; 溶解性有机碳; 三卤甲烷; 卤乙酸

中图分类号 S154.1 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)26-12664-03

Influence of Irrigation Pattern on DOC and Formation of DBPs Precursors in Soil

YANG Xiao-bo et al (College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006)

Abstract [Objective] The research aimed to supply references for protecting source water and chlorination treatment of water. [Method] The soil irrigated with 2 different modes were extracted, then the extract liquid was chlorinated and the concn. of disinfection by-products generated in the reaction was determined. [Result] The DOC concn. and chlorine demand of Soil_{continuous} were 59.8 and 45.5 mg/L resp. and that of Soil_{periodical} were 7.5 and 11.9 mg/L resp. The conductivities of extract liquid from Soil_{continuous} and Soil_{periodical} were 2.71 and 1.22 dS/m resp. Compared with Soil_{periodical}, the generation amount of THMs in Soil_{continuous} was increased by 71.4%. The proportions of CHCl₃ in Soil_{continuous} and Soil_{periodical} were 83.1% and 67.8% resp. The concn. of 3 kinds of THMs in Soil_{continuous} were higher. The generation amounts of HAAs in Soil_{continuous} and Soil_{periodical} were 1 393.8 and 480.7 μg/L resp. and the concn. of determined halo-acetic acid in Soil_{continuous} was higher than that in Soil_{periodical}. The generation amounts of THMs and HAAs positively correlated with DOC concn. The concn. of Br in Soil_{continuous} and Soil_{periodical} were 0.36 and 0.32 μg/L resp., their Br/DOC values were 0.006 and 0.043 μg/mg resp. and the concn. of DBPs in Soil_{continuous} was higher than that in Soil_{periodical}. [Conclusion] The irrigation modes had significant influence on DOC concn. and the generation of THMs and HAAs in soil.

Key words Disinfection; Disinfection by-products; Dissolved organic carbon; Halform; Halo-acetic acid

饮用水消毒始于 20 世纪初, 消毒的目的在于杀灭水中的病原体, 防止水传播疾病。氯化消毒因其价格低廉、操作简单、便于控制且有余氯等优点而被广泛应用于饮用水消毒和其他水消毒处理中^[1-4]。然而, 在 1974 年, Rook 和美国环境保护局的研究人员分别在荷兰和美国的饮用水中检测出了氯化过程中形成的三卤甲烷 (trihalomethanes, THMs)^[5-6]; 1976 年, 美国国家癌症研究所首次证实三卤甲烷中的氯仿具有致癌性^[7]。此后, 氯消毒的安全性引起了公众的注意, 随着研究的不断深入, 至今已发现了 600 多种消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs)^[8]。消毒副产物 (DBPs) 是指采用消毒剂对水进行消毒时, 消毒剂与水中含有的溶解性有机物 (dissolved organic matter, DOM) 反应而生成有毒有害化合物。最初主要是指用氯进行消毒产生的 DBPs, 现在由于消毒剂种类繁多, 消毒方式也多样化, DBPs 的范围也大大增加。总体上, DBPs 主要分为 4 类, 即三卤甲烷 (trihalomethanes, THMs)、卤乙酸 (haloacetic acids, HAAs)、卤代乙腈 (haloacetonitriles, HANs)、致诱变化合物 (MX, mutagen X)^[1], 除以上 4 类 DBPs 外, 还有多种含量相对较少的 DBPs, 如水合氯醛、溴酸盐、卤代醛、卤代酮等^[8-9]。这些化合物都具有致癌、致畸性。

降低水中消毒副产物 (DBPs) 的含量和保证饮用水质量是水处理工程的难题。消毒副产物产生的主要原因是水体

中含有溶解性有机物 (DOM), DOM 通常定义为能通过 0.45 μm 滤膜的水中溶解有机物^[10], 该类有机物不仅使水的色度升高, 而且是 DBPs 的主要有机前驱物^[11], DOM 在浓度方面表征为溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC)。因此, 除去水中的溶解性有机物是降低水中消毒副产物的主要途径, 也是水处理工作者的主要任务。我国是一个农业大国, 具有广阔的耕地面积, 耕地土壤的种类多样, 成分复杂, 土壤中含有较高的有机质, DOM 是土壤有机质中反应性活泼的一部分^[12]。一方面, 降雨过后, 雨水带走农业土壤中的有机物通过地表径流进入河流; 另一方面, 农业灌溉排水中含有丰富的有机物质通过各种方式进入源水。这两部分水中携带的有机物成为 DBPs 前驱物的一个潜在来源。而且, 土壤中含有一定量的溴 (Br), 通过上述 2 种方式 Br 会进入水源水, 研究表明, Br 会增加水中消毒副产物的类型和含量。Chow 等的研究结果表明, 在农业排水中, 表层土壤是有机物和消毒副产物前驱物的主要来源^[13]。因此, 研究土壤中 DOM 和 Br 作为 DBPs 前驱物对水源水产生的影响显得尤其重要。笔者通过对比不同土地灌溉模式对 DBPs 前驱物形成的影响, 为水源水的保护和水的氯化处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要仪器 配有固体样品分析仪的总有机碳分析仪 (TOC-V with SSM-5000A, Shimadzu, Japan); 紫外可见分光光度计 (Nicolet Evolution 300); GC-ECD (HP6890); 余氯比色计 (HACH, PCII58700-00); 离子色谱仪 (Dionex ICS-2000)。

1.2 土样的采集 选取 2 种典型的农田进行采样, 一种是

作者简介 杨晓波 (1984 -), 男, 山西原平人, 硕士研究生, 研究方向: 水消毒和消毒副产物。

收稿日期 2009-04-28

定期用河水灌溉的蔬菜地;另一种是在生长季节一直浸没水中的水稻田。样品采集于 2007 年进行,每月采集 1 次,周期为 3 个月。土壤采自 0~0.3 m 的土壤层,每个采样点相距 50 m 或以上,采集的土样混合装于 1 个采样袋内。试验采集的是土壤表层土。

1.3 土壤萃取液的制备 将“1.2”中土样置于实验台上进行自然风干,随后,用研钵磨碎土样,并通过 0.25 mm 孔径筛,获得经预处理的土壤样品。取 125 g 经过预处理的土壤样品放入广口烧杯中,然后加入 1 250 ml 去离子水,得到一份 1:10 的土壤-水萃取液,在室温下(20 ± 2) °C 将该样品用电磁搅拌器搅拌 30 min,然后置于离心机离心 10 min,在离心机中取出样品抽取上清液,用 0.45 μm 的混合酯纤维滤膜(Supor 450 Membrane)过滤上清液,滤液即为所分析水样,其中含有土壤中大部分溶解性有机物。

1.4 加氯试验 对“1.3”中土壤萃取液进行加氯试验,测定需氯量和消毒副产物,加氯试验采用 1996 年由 Summers 等人提出的 UFC(Uniform Formation Condition Test)方法^[14],其测定的具体步骤为:①配置 3 种试验用试剂,即 pH 值为 8 的硼酸/氢氧化钠缓冲液、含氯量在 1 000~3 000 mg/L 的氯溶液和 5% 的氯化铵溶液。②测试土壤萃取液的 DOC 和 UVA₂₅₄(ultraviolet absorbance at 254 nm)。③根据 DOC 的值取不同比例的氯溶液加入到土壤萃取液中。④在室温(20 ± 1) °C 避光条件下反应(24 ± 1) h。⑤ 24 h 后测定样品中的余氯量,选取余氯量在(1 ± 0.4) mg/L 的样品。⑥对⑤中选出的样品做甲基叔丁基醚(Methyl-Tert-Butyl-Ether, MTBE)萃取试验,萃取出 THMs 和 HAAs。⑦参考美国环保局(USEPA)的标准方法 551 和 552.2 测定 THMs 和 HAAs 的浓度。

2 结果与分析

2.1 2 种不同灌溉模式土壤中 DOC 浓度及需氯量的对比

Soil_{定期}和 Soil_{连续}分别代表 2 种土壤样品。由图 1 可知,Soil_{连续}的 DOC 浓度(59.8 mg/L)远远高于 Soil_{定期}的 DOC 浓度(7.5 mg/L),达到 8 倍左右。Soil_{连续}的需氯量(45.5 mg/L)大于 Soil_{定期}的需氯量(11.9 mg/L)。Soil_{连续}和 Soil_{定期}土壤萃取液的电导率分别为 2.71、1.22 dS/m。Chow 等对土壤的物理性质的研究发现,土壤的电导率影响着 DOC 在土壤中的溶解性和迁移能力,电导率高的土壤容易富集 DOC,并且,土壤的湿润程度对 DOC 的积累有促进作用^[13],该研究结果与 Chow 等的结论相符。

2.2 2 种不同灌溉模式对 THMs 生成量和 HAAs 生成量的影响 研究测试了 4 种 THMs 和 9 种 HAAs 的量,THMs 包括三氯甲烷(CHCl₃)、二氯一溴甲烷(CHBrCl₂)、一氯二溴甲烷(CHBr₂Cl)和三溴甲烷(CHBr₃);HAAs 包括氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、溴乙酸(MBAA)、二溴乙酸(DBAA)、三溴乙酸(TBAA)、溴氯乙酸(BCAA)、二溴一氯乙酸(DBCAA)、二氯一溴乙酸(DCBAA)。Soil_{定期}和 Soil_{连续}萃取液在加氯处理后生成 THMs 浓度如图 2 所示,Soil_{连续}的 THMs 生成量较 Soil_{定期}的 THMs 生成量高 71.4%。2 种土壤中 CHCl₃ 占主体,分别为 83.1% (Soil_{连续})和 67.8% (Soil_{定期}),4 种 THMs 的含量为 CHCl₃ > CHBrCl₂ > CHBr₂Cl,CHBr₃ 在 2 种土壤中未检出,Soil_{连续} 中 3

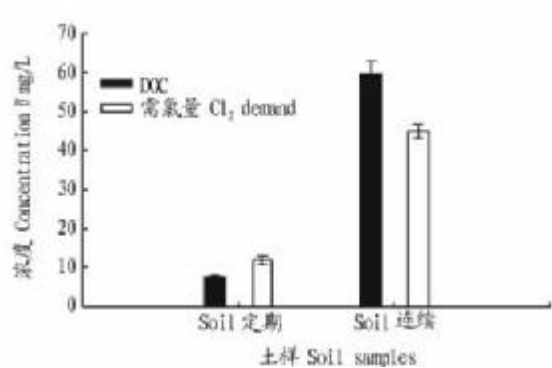


图 1 Soil_{定期}和 Soil_{连续}的 DOC 和需氯量浓度

Fig. 1 DOC and Cl₂ demand concentration of Soil_{regular} and Soil_{continuous}

种 THMs 的浓度较高。由图 3 可知,Soil_{连续}的 HAAs 生成量(1 393.8 $\mu\text{g/L}$)大于 Soil_{定期}的 HAAs 生成量(480.7 $\mu\text{g/L}$),其中 MCAA 和 TBAA 在 2 种土壤中未检出,MBAA、DBAA 和 DBCAA 在 Soil_{连续}中未检出,DCAA 和 TCAA 所占比例较高,9 种 HAAs 的浓度波动较大,没有明显的规律。除未检出的 HAAs,Soil_{连续}中其余各类卤乙酸的浓度都高于 Soil_{定期}中卤乙酸浓度。对照图 1 中 DOC 的浓度发现,THMs 生成量和 HAAs 生成量都与 DOC 的浓度呈正相关关系,DOC 的浓度影响着 2 种消毒副产物的生成量,不同的灌溉模式对 THMs($P < 0.001$)和 HAAs($P < 0.001$)的生成量具有显著的影响。

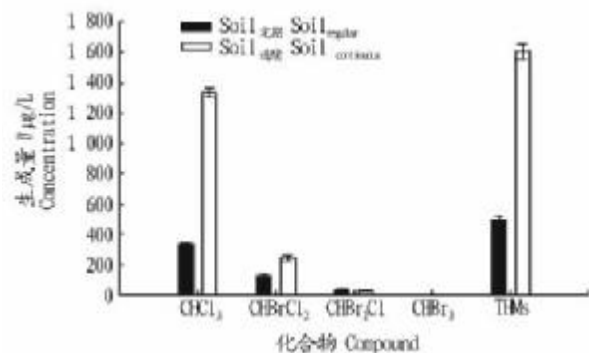


图 2 Soil_{定期}和 Soil_{连续}的 THMs 生成量

Fig. 2 THMs concentration of Soil_{regular} and Soil_{continuous}

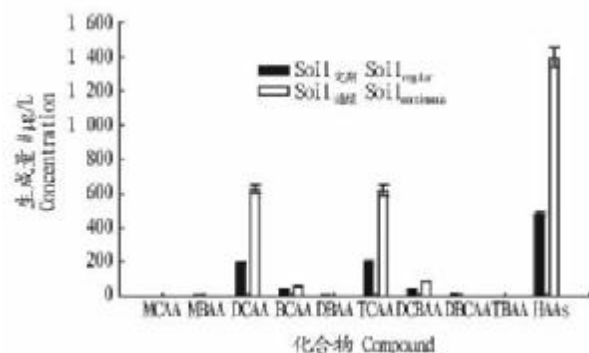


图 3 Soil_{定期}和 Soil_{连续}的 HAAs 生成量

Fig. 3 HAAs concentration of Soil_{regular} and Soil_{continuous}

2.3 2 种不同灌溉模式土壤中 Br 对 DBPs 形成的影响

DOC 和 Br 作为消毒副产物的有机和无机前驱物引起了水处理工作者广泛的关注,Br 的存在促使更多种类的 DBPs 生成,更为重要的是 Br 代 DBPs 的毒性远高于氯代 DBPs 的毒性^[15-16]。因此,土壤中 Br 的含量不容忽视,农业排水是河

流中 Br 的重要来源。Br 替代因子 (BSF) 常用来表示 Br 代 DBPs 在总 DBPs 中占有的比例^[15], 公式 (1) 表示 THMs 的 BSF 值, 从式 (1) 中可以看出, 如果只生成 CHBr_3 , 那么 BSF 为 100%, 全部生成 CHCl_3 时 BSF 为 0。

$$BSF = \frac{\sum_{n=0}^3 n [\text{CHCl}_{(3-n)}\text{Br}_n]}{3 \sum_{n=0}^3 \text{CHCl}_{(3-n)}\text{Br}_n} \times 100\% \quad (1)$$

从表 1 可以看出, $\text{Soil}_{\text{定期}}$ 中 Br 的浓度 ($0.32 \mu\text{g/L}$) 低于 $\text{Soil}_{\text{连续}}$ Br 的浓度 ($0.36 \mu\text{g/L}$), 虽然 $\text{Soil}_{\text{连续}}$ 的 DBPs 浓度高于 $\text{Soil}_{\text{定期}}$ 的 DBPs 浓度, 但是 $\text{Soil}_{\text{定期}}$ 的 Br/DOC ($0.043 \mu\text{g/mg}$) 值高于 $\text{Soil}_{\text{连续}}$ ($0.006 \mu\text{g/mg}$), 两者存在明显差异 ($P < 0.01$), 因此, 2 种土壤中 3 种 BSF 值有相同的规律, 即 $\text{Soil}_{\text{定期}}$ 的 BSF 值较高, 表明 Br/DOC 的值越大则生成的 Br 代 DBPs 所占比例越高。

表 1 2 种土壤中 Br 对 DBPs 形成的影响

Table 1 The influence of Br to DBPs formation in two different soils

土样	Br $\mu\text{g/L}$	Br/DOC $\mu\text{g/mg}$	BSF//%		
			THMs	X_2AA	X_3AA
$\text{Soil}_{\text{定期}} \text{Soil}_{\text{regular}}$	0.32	0.043	9.6	7.0	6.0
$\text{Soil}_{\text{连续}} \text{Soil}_{\text{continuous}}$	0.36	0.006	4.6	3.0	3.0

注: X_2AA 表示二卤乙酸, X_3AA 表示三卤酸。

Note: X_2AA . Dihalooacetic acids, X_3AA . Trihalooacetic acids.

3 结论

(1) 连续灌溉模式土壤较定期灌溉模式土壤 DOC 浓度高 87.5%, 加氯生成的 THMs 高 71.4%, HAAs 高 65.5%。不同的灌溉模式对农田土壤的 THMs 与 HAAs 生成具有显著影响, 而 Br 的存在和增加改变了 DBPs 的种类和数量。连续灌溉模式的农田土壤中 DBPs 前驱物的种类和浓度高于定期灌溉的农田, 连续灌溉模式土壤对饮用水源具有大的潜在风险。

(2) 我国南方地区降雨量偏多, 水稻面积较大。雨水和农业排水携带土壤中的 DOC 和 Br 进入水源造成污染, DBPs 前驱物越多, 则在氯化消毒工艺中将消耗更多的消毒剂, 生成的消毒副产物也将增加。尽管各种水处理工艺如混

凝和过滤等可以去除水中的一些前驱物^[11], 但是控制水源头的措施更为有效。连续灌溉模式土壤中含有较高浓度的 DOC, 给饮用水的安全带来隐患。因此, 合理控制和利用该农业排水显得尤其重要。

参考文献

- [1] 桑义敏, 张广远, 孔惠, 等. 饮用水氯化消毒及其消毒副产物的控制对策[J]. 水处理技术, 2006, 32(3): 1-4.
- [2] 赵生有, 王浩. 饮用水加氯消毒副产物的毒性与控制[J]. 中国卫生工程学, 2007, 6(1): 51-52.
- [3] 董丽丽, 黄骏雄. 饮用水消毒副产物及其分析技术[J]. 化学进展, 2005, 17(2): 350-357.
- [4] 刘帅霞, 汪蕊. 组合工艺控制有机物和消毒副产物的研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(8): 88-90.
- [5] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. Water Treat Exam, 1974, 23: 234-243.
- [6] BELLAR T A, LICHTENBERG J J, KRONER R C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters[J]. J Am Water Works Assoc, 1974, 66(12): 703.
- [7] National Cancer Institute (NCI). Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform; NTIS PB-264018. U. S [M]. Government Printing Office: Washington, DC, 1976.
- [8] RICHARDSON S D. Drinking water disinfection by-products[M]//MEYERS R A. Encyclopedia of environmental analysis and remediation. Wiley, New York, NY, 1998: 1398-1421.
- [9] 葛飞, 舒海民. 饮用水中氯化消毒副产物的研究进展[J]. 净水技术, 2006, 25(1): 34-38.
- [10] EDZWALD J K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants[J]. Water Science and Technology, 1993, 27(12): 21-35.
- [11] XIE Y. Disinfection byproducts in drinking water. Formation, analysis, and control[M]. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, 2004.
- [12] 柳敏, 宇万太, 姜子绍, 等. 土壤溶解性有机碳 (DOC) 的影响因子及其生态效应[J]. 土壤通报, 2007, 38(4): 758-764.
- [13] CHOW A T, TANJI K K, GAO S D. Production of dissolved organic carbon (DOC) and trihalomethane (THM) precursor from peat soils[J]. Water Research, 2003, 37(18): 4475-4485.
- [14] SUMMERS R SCOTT, STUART M HOOPER, HIBA M SHUKAIRY, et al. Assessing DBP yield: uniform formation conditions[J]. J AWWA, 1996, 88(6): 80-93.
- [15] CHOW A T, DAHLGREN R A, HARRISON J A. Watershed sources of disinfection by-product precursors in Sacramento and San Joaquin Rivers, California[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 7645-7652.
- [16] RICHARDSON S D, THRUSTON A D, RAV-ACHA C, et al. Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37: 3782-3793.

(上接第 12537 页)

- [5] SINGH R P, PADMAVATHI B, RAO A R. Chemomodulatory influence of *Adhatoda vesica* (*Justicia adhatoda*) on the enzymes of xenobiotic metabolism, antioxidant status and lipid peroxidation in mice[J]. Mol Cell Biochem, 2000, 213: 99-109.
- [6] 静天玉, 赵晓瑜. 用终止剂改正超氧化物歧化酶邻苯三酚测活法[J].

生物化学和生物物理进展, 1995, 22(1): 84-86.

- [7] PREDRAG LJUBUNCIC, SUHA DAKWAR, IRINA PORTNAYA, et al. Aqueous extracts of teucrium polium possess remarkable antioxidant activity *in vitro*[J]. eCAM Advance Access Originally Published, 2006, 3(3): 329-338.