

华南地区土壤中不同结合态腐殖质的三卤甲烷生成潜能

李适宇¹, 仇荣亮², 杨秀虹¹, 林惠娜² (1. 中山大学环境科学研究所, 广州 510275, E-mail: eeslsy@zsu.edu.cn; 2. 中山大学环境科学系, 广州 510275)

摘要: 通过提取土壤中各结合态腐殖酸组分, 研究华南地区不同土壤类型、不同结合态腐殖酸的三卤甲烷生成潜能 (THMFP)。结果表明: ① 稳结态腐殖酸(H2)的 THMFP 最大, 其次是松结态腐殖酸(H1), 紧结态腐殖酸(H3)的 THMFP 最小; ② 各土样不同结合态腐殖酸中, 基本上是富里酸(FA)的 THMFP 大于胡敏酸(HA)的 THMFP; ③ 同属铁铝土纲的麻红壤、赤红壤和砖红壤 3 者中, 砖红壤各结合态腐殖酸的 CHCl_3 生成量最小; ④ 水稻土和湿潮土两者各结合态腐殖酸的 CHCl_3 生成量的变化规律基本一致。

关键词: 土壤类型; 结合态腐殖酸; 三卤甲烷 (THMs); 三卤甲烷生成潜能 (THMFP)

中图分类号: X144 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2000)04-0038-04

Trihalomethane Formation Potential (THMFP) of Various Combined Humus of Soils in South China

Li Shiyu¹, Qiu Rongliang², Yang Xiuhong¹, Lin Huina² (1. Institute of Environmental Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China E-mail: eeslsy@zsu.edu.cn; 2. Department of Environmental Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Trihalomethane formation potential (THMFP) of various combined humus in different types of soils in South China was studied by extracting various combined humus in soils. The results show as follows: ① THMFP of various combined humus has the order of the stably combined humus (H2) > the loosely combined humus (H1) > the tightly combined humus (H3); ② THMFP of fulvic acid (FA) was generally higher than that of humic acid (HA) in all kinds of soils; ③ The various combined humus of orthic latosol had less chloroform yields than orthic red earth and orthic lateritic red earth, though they all belong to the order of ferrallisols; ④ the chloroform yields of various combined humus of paddy soil and wet fluvo-aquic soil had the same trend of changes on the whole.

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

据调查, 土壤腐殖质是水体中溶解态有机物的重要来源, 故也是水源水中三卤甲烷 (Trihalomethanes, THMs) 前驱物质的重要来源^[1-3]。

华南地区土壤类型众多, 各土类腐殖质的含量、结构、组成等均不同, 因而其三卤甲烷生成潜能 (Trihalomethane Formation Potential, THMFP) 也不同。本文选取了华南地区 8 种典型类型的土壤进行实验, 拟研究不同结合态腐殖质、不同类型腐殖质及不同类型土壤在

THMFP 方面的差异。

1 实验材料与方法

1.1 土壤样品

所采集的 8 种土样分属于华南地区分布最

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 49771071 和广东省自然科学基金资助项目: 970124

作者简介: 李适宇 (1956~), 男, 工学博士, 教授, 主要研究方向为水环境。

收稿日期: 1999-10-29

广的铁铝土纲的麻红壤、赤红壤、砖红壤、黄壤；集层次均为 0~ 20cm 的表土层。采样点的基本初育土纲的黑色石灰土和紫色土；半水成土纲情况列于表 1。

的湿潮土(菜园土)以及人为土纲的水稻土。采

1. 2 土壤腐殖质的分级提取与分离

表 1 采样点的概况

土样编号	采样地点	土壤类型	土壤母质	植被类型
1	韶关市森林公园	麻红壤	花岗岩	常绿阔叶林
2	揭阳市渔湖区	水稻土	三角洲沉积物	水稻
3	湛江市湖光岩	砖红壤	玄武岩	甘蔗林
4	广州市新窖	湿潮土(菜园土)	河流冲积物	蔬菜
5	阳江县高峰镇	黑色石灰土	石灰岩	灌丛草地
6	乳源县石坑崆	黄壤腐殖质层	花岗岩	甜诸、枫、荷木
7	南雄市湖口镇	碱性紫色土	碱性紫色砂岩与紫色页岩	杉木林
8	广州市白云山	耕型赤红壤	花岗岩	蔬菜

先用 0.1m ol/L 的 NaOH 提取以铁铝键合为主的松结态腐殖质(H1); 剩余土样再用 0.1m ol/L NaOH + 0.1m ol/L Na₄P₂O₇ 混合液提取以钙键结合为主的稳结态腐殖质(H2); 最后用 0.02m ol/L NaOH 提取以粘粒结合为主的紧结态腐殖质(H3)^[4]; 残余部分主要是胡敏素。各结合态腐殖质通过加酸沉淀分离出胡敏酸(HA), 滤液为富里酸(FA)。因胡敏素的迁移溶解能力很小, 故不作为本研究的对象。

1. 3 土壤腐殖质 THMF_P 的测定

取各组分腐殖酸配成有机碳浓度为 10mg/L 的溶液各 50ml 作为反应液, 加入 NaClO 溶液, 使加氯量为 30mg/L, 调节水样 pH 值为 7.0± 0.1, 于 20℃ 下密闭避光反应 24h 后加入抗坏血酸终止反应。反应生成的 THM_s 用液液萃取气相色谱法测定。

使用带电子捕获器的 HP4890 气相色谱仪 (GC-ECD), 色谱条件为:

色谱柱: HP-5 柱; 柱温: 采用程序升温, 即 $\frac{35^{\circ}\text{C}}{5\text{m in}} \text{---} 10^{\circ}\text{C}/\text{m in} \text{---} 80^{\circ}\text{C}$;

注射口温度: 180℃; 检测器 (ECD) 温度: 270℃; 分流比: 60: 1; 进样量: 1μl。

土壤腐殖质有机碳的测定采用 K₂C₂O₇-H₂SO₄ 消化法。

2 实验结果与讨论

一般说来, 具有氢氧基或氨基的芳香族化合物或有羧基结合的化合物容易生成 THM_s, 碳氢化合物以外的许多有机化合物也会生成 THM_s 的前驱物质^[1]。而凡是具有 2 个(或 3 个)间位羟基或羰基的化合物都是形成氯仿的最有效的前驱物质^[5]。羟基、羰基、羧基和间苯二酚结构在天然腐殖酸中大量存在, 它们可以形成局部稀醇式与氯化试剂反应形成挥发性卤代烃, 这是水氯化产生卤仿的根源^[6]。

土壤中的腐殖质是经微生物作用而新形成的一种特殊类型的高分子化合物。由 T₁russe₁l 提出的结构模型表明了腐殖质为羟基苯、醌、芳香族氨基酸等的缩合物。腐殖质中脂肪结构占 37%, 芳香结构占 21%, 包含的各种含氧功能基主要有: 羟基、酚羟基、醇羟基、醌羰基、酮羟基和甲氧基等。土壤腐殖质是水体中溶解态有机物的重要来源, 故也是 THM_s 的重要前驱物质。

饮用水中溴代甲烷(CHBrCl₂、CHBr₂Cl 和 CHBr₃) 的产生主要是因为原水中存在溴离子之故。当向含溴的水中加氯时, HClO 把溴离子氧化成 HBrO 的反应优先于它与前体物的反应。HBrO 的氧化能力比 HClO 强, 更易与前体

物作用而生成一系列含溴的卤化物^[1]。然而,天然水体中溴离子的浓度一般是很低的(0.1~2.2 mg/L),因而在自来水加氯消毒所产生的众多挥发性卤代烃中,氯仿是最常见和最重要的产物。本实验结果亦如此,下文仅以主要氯化产物氯仿为例进行讨论。

2.1 各土样不同结合态腐殖酸 THMFP 的比较

由图 1 可知,在 8 种供试土样中,除 5[#] 土和 6[#] 土外各土样中腐殖酸的氯仿生成量的顺序基本上是: H2(HA2+FA2) > H1(HA1+FA1) > H3(HA3+FA3),即 H2 的 THMFP 最大, H3 的 THMFP 最小, H1 的 THMFP 居于 2 者之间。H1 即松结态腐殖质,主要是铁铝键结合的腐殖质,但也包括一部分钙键结合的腐殖质; H2 即稳结态腐殖质,主要是钙键结合的腐殖质,但也包括一部分铁铝键结合的腐殖质; H3 即紧结态腐殖质,主要是粘粒结合的腐殖质。不同结合态腐殖质的 THMFP 的差异主要源于它们的组成及结构上的差异。腐殖质中所含的活性芳环(酚羟基)等越多,则越容易发生氯化反应生成氯仿。据研究^[7],胡敏酸中的羧基和总酸度以铁铝键复合体(HA1)略高于钙键复合体(HA2),酚羧基和羰基则相反,而富里酸的羧基、酚羧基、羰基和总酸度均以钙键复合体(FA2)明显高于铁铝键复合体(FA1)。即 H2(HA2+FA2)中含有比 H1(HA1+FA1)更多的能与氯反应生成氯仿的活性基团,故 H2 的 THMFP 大于 H1。H3 中的 HA 和 FA 与粘粒和稳定性三氧化物牢固结合在一起,其活性基团可能相对较少,因此在 3 者中其 THMFP 最小。5[#] 土样缺少 H1(HA1 和 FA1)的 CHCl₃ 生成量, 6[#] 土样缺少 HA1 的 CHCl₃ 生成量,故无法比较。

2.2 同一结合态腐殖质中 HA 与 FA 的 THMFP 比较

胡敏酸是溶于碱不溶于酸和酒精的一类高分子有机化合物,而富里酸是溶于碱和酸的高分子有机化合物。胡敏酸的相对分子质量平均为 17000~7700,富里酸为 5500 左右,比胡敏

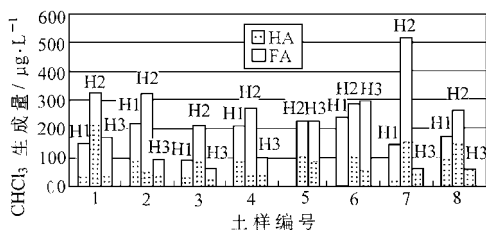


图 1 各土样不同结合态腐殖酸的 CHCl₃ 生成量比较

酸要低得多。各功能团含量方面,富里酸较胡敏酸含有更多的羧基、醇羟基和甲氧基,而酚羟基、醌式和酮式羰基的数量则相反,胡敏酸高于富里酸。2 者结构、性质上的差异决定了它们的 THMFP 不同。由图 1 可知,8 种供试土样不同结合态腐殖质中,除少数例外,基本上是 FA 的氯仿生成量大于 HA。本文结果与有些研究结果^[8]相反。这可能与本实验的氯化条件有关。氯化反应时,各腐殖酸反应液的 pH 值均调节至 7.0,酸碱度改变会导致腐殖酸溶解度发生变化,尤其对溶于碱不溶于酸的胡敏酸影响更大,所以这可能是造成 FA 的 THMFP 大于 HA 的原因之一。

2.3 不同类型土壤中腐殖酸的 THMFP 比较

土壤腐殖质的组成和性质与其形成条件有着极密切的联系,并具有地带规律性,它是各种成土因素的综合反映。因而不同类型土壤上发育的腐殖质的含量、结构、组成和性质不同,使得各土样腐殖质 THMFP 的变化规律也不同。

同为铁铝土纲的麻红壤(1[#])、赤红壤(8[#])和砖红壤(3[#])各结合态腐殖酸的 CHCl₃ 生成量如图 2 所示(赤红壤缺少 FA3 的值)。3 者中,砖红壤(3[#])各结合态腐殖酸的 CHCl₃ 生成量最少(除 FA2 外),麻红壤(1[#])和耕型赤红壤(8[#])两者之间则不存在明显的变化规律。麻红壤、赤红壤和砖红壤虽均属于铁铝土纲,但 3 者所处环境的水热条件、植被等仍有差别。采自湛江江湖光岩的砖红壤,地处光热充足、雨量丰沛、长夏无冬的气候条件下,有利于土壤物质的强烈风化和生物物质的迅速循环,为 3 者中风化程度最为彻底者。植被为甘蔗林,枯枝落叶的回归量不大,且生物循环十分强烈,不利于腐殖化

过程的进行,其腐殖质的质量较差,腐殖质的芳构化程度低,即其活性芳香组分的量比麻红壤和赤红壤腐殖质的要低,因此各结合态腐殖酸的 THMFP 为 3 者中最低者。

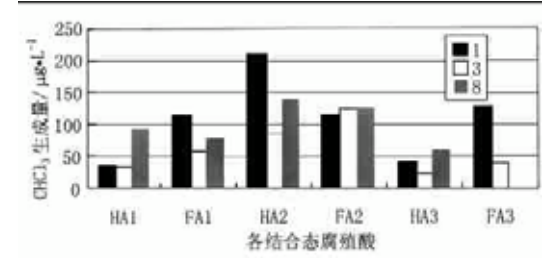


图 2 铁铝土纲各土样不同结合态腐殖酸的 CHCl₃ 生成量比较

水稻土(2[#])和湿潮土(4[#])各结合态腐殖酸的 CHCl₃ 生成量变化规律基本一致(见图 3),即水稻土为: FA2> FA1> HA1> HA2> FA3> HA3; 湿潮土为: FA2> FA1> HA1> FA3> HA3> HA2。

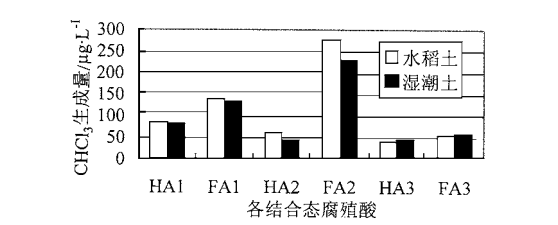


图 3 水稻土和湿潮土各结合态腐殖酸的 CHCl₃ 生成量比较

水稻土和湿潮土均为受人为耕作影响大的土壤,土壤的水分条件较相似.在水耕植稻条件下,水稻土较长时间处于渍水状态;而湿潮土因种菜经常浇水灌溉,土壤亦常保持湿润状态.两

者均属高度熟化的土壤,腐殖化程度较接近,所以 CHCl₃ 生成量具有相似的变化趋势。

腐殖质含量多、THMFP 高的土壤,不一定对水源水中三卤甲烷前驱物质的贡献大.这是因为不同结合态、不同类型腐殖质的溶解迁移能力不同.在降雨条件(如雨强、雨量、雨水酸度等)相同情况下,随各种径流(地表径流、下渗流等)进入水体的量也不同.此外,土壤质地、地表植被和地形条件等均会影响腐殖质进入径流的强度.需通过进一步研究土壤腐殖质的流出机理,从而确定各种类型土壤对水源水中三卤甲烷前驱物质的贡献情况,为指导选择水源提供科学依据。

参考文献:

- 1 许景文. 三卤甲烷在饮用水中生成的原因与治理技术的初探. 上海环境科学, 1983, 2: 31~ 39.
- 2 陶澍等. 山地土壤表层水溶性有机物淋溶动力学模拟研究. 中国环境科学, 1996, 16(6): 410~ 414.
- 3 潘金芳, 张大年等. 腐植酸氯化过程中氯仿生成的基础研究. 环境科学, 1996, 17(6): 31~ 33.
- 4 傅积平. 土壤结合态腐殖质分组测定. 土壤通报, 1983, 2: 36~ 37.
- 5 黄君礼. 氯化黄腐酸形成氯仿的反应历程. 环境化学, 1991, 10(6): 1~ 11.
- 6 王永华等. 水中的挥发性卤代烃研究. 环境科学学报, 1994, 14(2): 244~ 250.
- 7 徐建民等. 土壤有机矿质复合体研究IX, 钙键复合体和铁铝键复合体中腐殖质的性状特征. 土壤学报, 1999, 36(2): 168~ 178.
- 8 Babcock D et al. Chlorination and Coagulation of Humic and Fulvic Acid. Ann AWWA Conf., 1977, Proc. (97): 16.