

# 砷的水地球化学及其环境效应

肖唐付<sup>1</sup> 洪冰<sup>1</sup> 杨中华<sup>2</sup> 杨帆<sup>2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳, 550002;

2. 中国人民解放军大连医学高等专科学校, 辽宁 大连, 116017)

**摘要:** 砷在水环境中的迁移和富集可以产生严重的砷污染。砷在自然水系中主要以无机砷酸盐( $\text{AsO}_4^{3-}$ )和亚砷酸盐( $\text{AsO}_3^{3-}$ )两种形式存在, 而砷的有机化合物的含量一般都很低。砷酸盐在富氧化性的水体中占优势, 而亚砷酸盐则富集于还原性水体中, 水体中  $\text{As}^{3+}$  和  $\text{As}^{5+}$  的相对含量主要受氧化还原条件和一些吸附-解吸平衡过程控制。  $\text{As}^{3+}$  类比  $\text{As}^{5+}$  类的毒性强得多, 而无机砷化合物比有机砷化合物的毒性大。在 pH 值为 5~6 时,  $\text{As}^{5+}$  不易被还原成气态  $\text{AsH}_3$ , 而  $\text{As}^{3+}$  却能定量地被还原出来。根据这一性质, 可完成水体中  $\text{As}^{3+}$  和  $\text{As}^{5+}$  的测定。砷在饮用水中的安全阈值仅为 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。水体中高砷的危害可以通过水质净化予以消除或降低, 铁氧化学沉淀和吸附法, 石灰软化法, 活性氧化铝净化法和逆流渗透法等可以有效地去除或降低饮用水中砷的含量。

**关键词:** 砷; 水地球化学; 环境效应; 形态测定; 砷治理

**中图分类号:** P595:X820.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7849(2001)01-0071-06

砷是一个典型的毒害元素, 长期以来一直是毒害元素环境地球化学研究的一个重要对象。其中, 水环境是砷产生和释放毒害效应的一个重要介质和途径, 而在众多矿化区内自然状态下的地表水和地下水环境中的高砷异常以及矿产资源开发导致的水环境的砷污染又是一个引人注目的环境问题<sup>[1~3]</sup>。因而研究砷在水环境系统中的地球化学行为, 对阐明砷的环境效应及其治理有着积极的意义。

## 1 砷的水地球化学性质

砷的毒性在古代就因砒霜对人体产生剧毒而广为人知。近几十年来, 大量与水质有关的流行病学的研究结果也表明砷可以诱发许多疾病, 如急性砷中毒造成的中枢神经系统障碍导致全身麻木、呼吸道和消化道病变甚至快速死亡; 慢性砷中毒导致神经系统紊乱、全身乏力、食欲减退、恶心以及皮肤色素沉着和角化病等皮肤病变(如台湾的“黑脚病”)等, 其中慢性砷中毒较急性事件普遍<sup>[4~6]</sup>。

在世界卫生组织、美国、加拿大和中国的早期研究中, 所给出的水体中砷的最高饮用标准值均为 50  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。但在前几年, 加拿大将其安全饮用标准降低为 25  $\mu\text{g}/\text{L}$ (美国和中国依旧保持 50  $\mu\text{g}/\text{L}$ ), 而世界

卫生组织在 1995 年又将饮用水中砷的安全阈值降低为 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。多数国家采用的 50  $\mu\text{g}/\text{L}$  的安全阈值是基于动物的临床观察实验得出的数据。把身体健康的成年和幼年罗猴(rhesus monkey)安置在高砷环境中生活一年<sup>[10]</sup>, 结果检测出罗猴每天每公斤体重中含有 3.74 mg 砷酸盐(每天每公斤体重中含有 2.8 mg 砷)。如果假定测不准因子为 1 000, 成年猴日平均的水摄入量为 2 L, 则计算出罗猴可以承受的日平均砷摄入量为 100  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。但该实验观测的猴子数量有限(每组仅 4 只), 于是他们推荐的安全值(100  $\mu\text{g}/\text{L}$ )被调整至 50  $\mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[11]</sup>。虽然 50  $\mu\text{g}/\text{L}$  的安全阈值没有考虑砷潜在的致癌效应, 但砷在饮用水中达到 50  $\mu\text{g}/\text{L}$  时, 每一百万人中患皮肤癌患者的数量将增加 2.5 人。如果基于罗猴实验的推断模型假定是线性的, 那么将砷的饮用水安全值降低一半, 则患皮肤癌的数量将减少 50%。这也是近年来, 加拿大和世界卫生组织将饮用水中砷的安全阈值降低到 25  $\mu\text{g}/\text{L}$  或 10  $\mu\text{g}/\text{L}$  的缘故。美国环境保护局(USEPA)准备在 2001 年 1 月份将砷的安全阈值从 50  $\mu\text{g}/\text{L}$  降低到 2  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 与之相关的饮用水砷处理的费用每年将高达 16 亿美元<sup>[12]</sup>。由此可见, 即使水中较低含量的砷都可能对人体和水生物产生毒害效应, 哪怕这些效应是一个缓慢的过程。因此, 了

解砷在水环境系统中的地球化学性质,对阐明其环境效应及其治理有着重要的意义。

在自然界中,砷在4种氧化状态下性质稳定,即: $As^{3-}$ ,  $As^0$ ,  $As^{3+}$ 和  $As^{5+}$ 。 $As^{3-}$ 只存在于 Eh 极低的 Eh 环境中,呈气态砷化三氢( $AsH_3$ )的形式,但在自然界中十分稀少。金属砷在自然界中更是稀少。砷能够形成硫化物并作为次生元素存在于硫化物矿床中,并在矿区的地下水中显示出高砷的特征<sup>[13,14]</sup>。但在自然水体中,溶解的砷只以无机砷酸盐( $AsO_4^{3-}$ )、亚砷酸盐( $AsO_3^{3-}$ )两种形式存在,或者以甲基化的砷化合物形式存在<sup>[15]</sup>。

砷酸盐( $AsO_4^{3-}$ )在富氧化性的水体中占优势,而亚砷酸盐( $AsO_3^{3-}$ )则富集于还原性水体中<sup>[15,16]</sup>。Vink<sup>[17]</sup>给出的 Eh—pH 图表明,  $As^{5+}$ 在氧化条件下以砷酸盐类的形式存在于 pH 值高低不同的各种水体中,而  $As^{3+}$ 甚至在 Eh 值低于 0.1 V 或  $As^{5+}$ 氧化不完全的地表水系中都可以存在。单价的砷酸盐离子  $AsO_4^{3-}$ 在 pH 值为 3~7 的水体中占支配地位,而稍微有些还原性条件时,有利于亚砷酸盐离子出现。 $As^{3+}$ 被认为是一种硬酸,容易与氧化物、氯化物结合形成新的化合物,而  $As^{5+}$ 被认为具有软酸的性质,容易与硫化物结合成新的化合物。虽然许多砷酸盐的溶解度很低,但砷的水化学产生的环境效应却不能忽视。

在自然水系中,砷的水地球化学研究是弄清砷的迁移以及  $As^{3+}$ 与  $As^{5+}$ 相互转化的地球化学过程的重要途径之一。水体中  $As^{3+}$ 和  $As^{5+}$ 的相对含量主要受氧化还原条件和一些吸附—解吸平衡过程的控制,它们中某些条件的改变都可促使  $As^{3+}$ 和  $As^{5+}$ 之间的相互转化。 $As^{3+}$ 氧化成  $As^{5+}$ 的化学动力学过程相对于许多元素的氧化动力学过程要缓慢得多,因此毒性较强的  $As^{3+}$ 有足够的时间从砷的源区迁移和富集到更远的地方<sup>[18]</sup>。影响砷在水体中迁移和富集的主要因素有:①含砷硫化物(尤其是毒砂、雄黄和雌黄)的氧化;②Fe 或 Mn 的氢氧化物和粘土矿物的吸附—解吸平衡过程;③水合反应;④离子交换;⑤微生物作用过程。以上这些控制因素在稳定条件下都可以成为砷的原生载体或次生载体,对砷的释放和在水体中的迁移转化起着至关重要的作用,因而在砷的水环境地球化学研究中已引起广泛重视。

对于水体中的  $As^{3+}$ — $As^{5+}$ 地球化学指示意义的解释,迄今为止还没有一个满意的结论。一些学者指出,  $As^{3+}$ — $As^{5+}$ 可以作为判断地下水氧化还原环境的指标<sup>[19]</sup>,而其他一些学者通过热力学或动力学实验指出,  $As^{3+}$ — $As^{5+}$ 作为氧化还原指标并不可

靠<sup>[20]</sup>。但有一点可以肯定,在处于还原环境的深层地下水中,  $As^{3+}$ 处于支配地位,因而深层地下水的砷中毒较浅层地下水要严重得多。Levy 等<sup>[20]</sup>应用地球化学模型 PHREEQC 模拟美国加州东欧文湖区地下水中砷的形态分布特征的结果表明,  $As^{3+}$ 只在很低的 Eh 值条件下(—400 mV)起支配地位;而当 Eh 为—200 ~ +200 mV 时,  $As^{5+}$ 是总砷中的主要形态。而一般浅层地下水的 Eh 值在—200 mV 和 +400 mV 之间(东欧文湖区也不例外),所以该湖区浅层地下水中的砷主要以  $As^{5+}$ 存在。由于这些水是饮用水水源,所以深层地下水中高  $As^{3+}$ 已引起了广泛的关注。不过,许多研究表明,  $As^{3+}$ 依旧能存在于氧化条件下的地表水环境中<sup>[15,17]</sup>。在加拿大安大略省的一个 Ag—Co 冶炼场附近的地表水中,  $As^{3+}$ 占到总砷量的 0.7%~15.2% ( $w_B$ ),表明地表水处于较强的氧化还原环境,而在同一地区的相对较为还原环境的地下水中  $As^{3+}$ 占总砷量的 43.7%~77.7% ( $w_B$ )<sup>[21]</sup>。

即使在同一吸附剂介质中(如粘土、铁氢氧化物等),在相同的 Eh—pH 条件下,  $As^{3+}$ 与  $As^{5+}$ 的地球化学行为仍有很大的不同。在低 pH 值环境中,能有更多的  $As^{5+}$ 吸附于铁氢氧化物上,而随着 pH 值的升高,更多的  $As^{5+}$ 又被释放到水环境中<sup>[21]</sup>。Eh 值的改变有可能打乱这种吸附—解吸的分配模式,因为  $As^{3+}$ 在还原环境下较  $As^{5+}$ 更活泼而易于迁移<sup>[22]</sup>。对于粘土矿物(如高岭土和蒙脱石),在低 pH 值时,更多的  $As^{5+}$ 被吸附(最佳吸附值在 pH=5.0),当 pH 值升高时,  $As^{5+}$ 被解吸而  $As^{3+}$ 继续被吸附直至最佳吸附值,此时 pH=9.0<sup>[23]</sup>。对于铝氢氧化物,  $As^{5-}$ 在 pH 值为 4~7 时易被吸附而在 pH>7 时强烈解吸;  $As^{3-}$ 在 pH 值为 4~9 时,吸附性变化并不明显<sup>[24]</sup>。有时候,  $As^{3+}$ 与  $As^{5+}$ 的比值( $w_B$ )或  $As^{3+}$ 占总砷量的比例( $w_B$ )还受毒砂等含砷硫化物的逐步氧化—溶解作用的影响,而并没有中间的铁(铝)氢氧化物或粘土矿物吸附—解吸的参与。在一些高砷地下水中  $SO_4^{2-}$ 含量也比较高,表明含砷硫化物的氧化起到了积极作用,而那些  $As$ — $SO_4^{2-}$ 相关性不明显的高砷地下水仍表明次生矿物的吸附—解吸等作用仍是主要的影响因素。

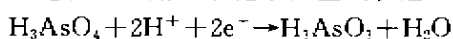
## 2 砷的毒性

虽然砷的剧毒自古代以来广为人知,似乎在世

1. Bright D A. Electrode response to the  $As(V)/As(III)$  redox couple and the use of arsenic speciation as an indicator of redox conditions in natural water systems (MS Thesis)[D]. University of Colorado, 1989. 119

人看来百害无一利,但许多“坏事的尽头也往往会有一些好事”。砷不像毒害元素汞那样“五毒俱全”,有证据表明砷亦是动物体必需的一种微量元素<sup>[25]</sup>,因此可能对人体新陈代谢有益,尽管需求量很低。同时,砷也曾是一种有效的医用元素(如含砷制剂等),用作治疗诸如梅毒、睡眠病症和一些寄生虫病症。因此,今天的卫生学和环境学研究者应该意识到,剧毒的砷对人体造成的危害往往是一个长期的、慢性的健康效应,即砷对那些长时间与之接触(如通过食物链)的人群产生健康负效应<sup>[16,26]</sup>。基于这一点,阐明砷在水环境中的迁移转化行为亦是了解砷通过水途径对人体产生毒害效应的重要方法。

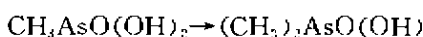
毒害元素对于人体的毒害程度取决于它们从人体中排出的速度和它们在人体中迁移及赋存的状态。砷在人体新陈代谢过程中的迁移十分缓慢<sup>[27]</sup>,但重要的是以亚砷酸盐类存在的  $As^{3+}$  比以砷酸盐形式存在的  $As^{5+}$  的毒性要高出 60 倍<sup>[16]</sup>。不像汞的甲基化,砷的甲基化过程是一个脱毒的过程,因为合成的甲基化合物比离子砷的毒性小得多。然而,无机  $As^{3+}$  对于多数动物,只能在动物的肝脏中被甲基化,而在进入肝脏之前,能与血液中的蛋白质起反应,从而破坏蛋白质的结构,引起肌体病变;而  $As^{5+}$  却没有那么大的破坏性。二甲基砷酸  $[(CH_3)_2AsO(OH)]$  是动物体内一个主要新陈代谢物,其次是甲基砷酸  $[CH_3AsO(OH)_2]$  和少量三甲基砷酸  $[(CH_3)_3As]$  化合物<sup>[28]</sup>。砷参与人体新陈代谢的甲基化过程可以用以下化学反应式表达



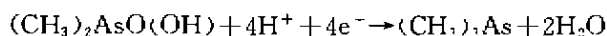
(还原作用)



(甲基化作用)



(甲基化作用和还原作用)



(甲基化作用和还原作用)

大约 70% 的日摄入砷量(半衰期为 10~30 h)通过甲基化作用由尿液排出体外<sup>[26]</sup>。因此,人体尿液中砷的存在形态是反映人体快速新陈代谢过程的一个脱毒过程。虽然,通常认为甲基砷酸( $As^{5+}$ )和二甲基砷酸( $As^{5-}$ )的毒性比  $As^{3+}$  的毒性小得多,但是砷的甲基化作用却具有两面性:一方面砷的甲基化可以有效抑制砷的急性砷中毒效应;另一方面也可能诱发慢性砷中毒导致的癌症病变<sup>[12]</sup>。此外,pH 值、Eh 值、盐度、温度和微生物活动有利于加快  $As^{3+}$  氧化成  $As^{5+}$  的速度。砷的这种动力学转化过程很重要,因为毕竟亚砷酸盐( $As^{3+}$ )的毒性较之砷酸

盐( $As^{5+}$ )要大得多。至于生物体通过生物富集作用从水体吸收的砷,其毒性通过食物链并没有放大效应<sup>②</sup>。各类砷的毒性大小依次递减的顺序是:砷化三氢( $As^{3-}$ )>有机砷化三氢衍生物( $As^{3-}$ )>无机亚砷酸盐( $As^{3+}$ )>有机砷化合物( $As^{3+}$ )>氧化砷( $As^{3+}$ )>无机砷酸盐( $As^{5+}$ )>有机砷化合物( $As^{5+}$ )>金属砷( $As^0$ )<sup>③</sup>。通常,无机砷化合物比有机砷化合物的毒性大, $As^{3+}$  类比  $As^{5+}$  类的毒性大得多<sup>[33]</sup>。这些砷的化合物在地下水和地表水系中主要以无机砷酸盐( $As^{5+}$ )和亚砷酸盐( $As^{3+}$ )为主,而砷的有机化合物的数量十分有限,除非人类活动造成了水系的有机质污染,从而导致因砷的甲基化作用而产生砷的有机污染。因此,对水环境中砷的环境效应进行评价时,不应该忽视对水体中砷的形态(特别是  $As^{3+}$ )进行定量测定。但遗憾的是,直到现在,大量砷的水地球化学研究都是基于总砷的测定,世界卫生组织及各个国家指定的饮用水中砷的安全上限值也仅仅是总砷值的反映。

### 3 $As^{3+}$ 和 $As^{5+}$ 的测定

目前已形成了一套较成熟的砷的水地球化学研究的野外采样和实验室分析方法<sup>[29-31]</sup>。地表水或地下水一般采取 60 mL 各两份,并现场用直径为 0.45  $\mu m$  的滤膜过滤。其中一瓶加入 0.4% 的超纯  $HNO_3$  酸化,用作水体中溶解的总砷分析;另一瓶加入 0.4% 的超纯  $HCl$  进行酸化,用于  $As^{3+}$  的形态分析。同时,现场测定温度( $t$ )、pH 值、Eh 值(或溶解氧(DO))和电导率(EC)等参数。水样尽量保存在 4°C 左右的冷柜中或及时送回实验室冷藏。采用氢化法石英管原子吸收分析方法测定砷。该方法是用  $NaBH_4$  作还原剂,使砷还原到气态  $AsH_3$ ,而  $As^{3+}$  和  $As^{5+}$  的分离是基于这样一个事实:在 pH 值为 5~6 时(用柠檬酸作缓冲溶液), $As^{5+}$  不易被还原成气态  $AsH_3$ ,而  $As^{3+}$  却能定量地被还原出来。

$As^{3+}$  的分析方法是:在 1 mL 1 mol/L 柠檬酸钠缓冲溶液中加入 2 mL 已加入了 0.4% 的盐酸酸化过的水样。通过一个蠕动泵,样品(现在是 3 mL)以 1.6 mL/min 的速度进样,并联机与以 0.42 mL/min 注入的 4 mol/L  $HCl$  相混合。同时,固定于 0.1

② CCREM (Canadian Council of Resource and Environment Ministers). Canadian Water Quality Guidelines[R]. prepared by the Task Force on Quality Guidelines of the Canadian Council of Resource and Environment Ministers, 1987. 1-178

③ NRCC (National Research Council of Canada). Effects of arsenic in the Canadian environment[R]. Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, National Research Council of Canada No. 15391, Ottawa, 1978. 1-348

mol/L 的 NaOH 中的  $w(\text{NaBH}_4) = 1\%$  溶剂以 0.6 mL/min 的速率加入。混合液通过一根螺旋管进入一个常规气—液分离器, 气体部分进入一个安放在 Perkin-Elmer 5000 原子吸收光谱仪光道中的高温石英管(870°C), 在 193.7 nm 波长处检测出。

总砷的测定方法是, 在 1 mL 12 mol/L HCl 注入 2 mL 水样中, 外加 0.25 mL  $w_B = 10\%$  的 KI 和  $w_B = 10\%$  的抗坏血酸的混和溶液。混合液在分析前静置几个小时, 然后用测  $\text{As}^{3+}$  的方法上机测试。 $\text{As}^{5+}$  的含量由总砷值减去  $\text{As}^{3+}$  值的差值获得。需要指出的是, 如果不考虑砷的形态, 单纯的砷的总量的测定, 可直接在等离子质谱(ICP-MS)上快速检测出。

#### 4 砷危害的防治

高砷的水体, 尤其是提供饮用水的高砷水, 必须经过有效的治理才能将砷污染造成的危害降到最低。关于去除饮用水中砷的方法有很多, 比较常用的有铁的化学沉淀和吸附法, 石灰软化法、活性氧化铝净化法和逆流渗透法等。这些方法都可有效去除或降低饮用水中砷的含量。铁的化学沉淀和吸附法是基于非晶质的铁氢氧化物易吸附砷的性质来去除饮用水中的砷。氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )常用作凝聚剂加入水体中, 并在水中形成非晶质的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀而吸附砷。铁的凝聚作用虽然不受水中  $\text{As}^{3+}$  和  $\text{As}^{5+}$  含量的制约, 但它对  $\text{As}^{5+}$  的去除效果要远大于对  $\text{As}^{3+}$  的去除效果<sup>[32]</sup>。研究表明<sup>[33]</sup>, 饮用水中大约 90% 的  $\text{As}^{5+}$  可以通过此方法去除掉, 并且可以通过增加凝聚剂  $\text{FeCl}_3$  的剂量, 来提高  $\text{As}^{5+}$  的去除率。相比较而言, 只有 30% 的  $\text{As}^{3+}$  可以用此法去除掉。因此, 在  $\text{As}^{3+}$  含量高的饮用水中, 促使  $\text{As}^{3+}$  氧化成  $\text{As}^{5+}$  (如通过加入高锰酸钾、臭氧和贯入空气等) 是去除饮用水中总砷的有效途径。这一方法已在一些饮用水处理厂得到应用<sup>[30, 34]</sup>。而基于同样的原理, 在印度 Ganges 三角洲的地下水砷中毒地区, 也有人利用铁锈浸染过的沙子(表层覆盖有一层薄的氧化铁膜)和水铁矿来净化水体中的砷, 因为砷较易被吸附于氧化铁膜和水铁矿表面或与水铁矿等发生共沉淀反应<sup>[4]</sup>。但这必须取决于砷的氧化状态和水中 Fe 和 As 的质量浓度比值<sup>[4]</sup>。有人也尝试通过向缺氧水中贯入空气以达到去除水体中高砷的目的<sup>[4]</sup>。这一方法操作简便, 经济可行, 因为在这些地区, 高砷地下水中多数伴有高含量的铁, 通过冲入空气(补充氧气), 既可促使铁氧化成铁的氢氧化物, 也可促使  $\text{As}^{3+}$  氧化成  $\text{As}^{5+}$ , 从而更易于吸附砷或使砷(主要是  $\text{As}^{5+}$ )与之发生共沉淀。这一方法虽然还不完善,

但作为一种临时性的简便方案, 已取得了较好的效果, 例如在含砷量  $\rho(\text{As}) = 250 \mu\text{g/L}$  的以地下水为饮用水的水源中, 通过贯气方法处理后, 砷的含量减少了 50%。但该方案也遭到了一些学者的质疑, 因为在 Ganges 三角洲的地下水中, 高砷和高铁并不总是同时出现, 像有些地下水水源中含有很高的砷, 但铁的含量却很低, 砷与铁的氢氧化物共沉淀显然缺少必需的物质基础<sup>[35]</sup>。如果是这种情况, 通过加入一些铁的凝聚剂也可以达到较好的砷净化效果。

石灰常常用作高硬度 [ $\rho(\text{CaCO}_3) > 150 \text{mg/L}$ ] 饮用水的软化剂。研究表明, 高硬度饮用水中也往往含有较高含量的砷, 而饮用水经过石灰软化后, 饮用水中的砷也可有效地得到去除<sup>[36]</sup>。但是, 石灰软化法去除  $\text{As}^{3+}$  的效果远小于去除  $\text{As}^{5+}$  的效果, 这是由于砷的去除过程常包括带负电荷的砷酸盐 ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) 被吸附在带正电荷的物质表面, 而亚砷酸盐常以中性物  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  存在于大多数水体中。所以饮用水中  $\text{As}^{3+}$  必须先氧化成  $\text{As}^{5+}$  后, 才能更有效地去除饮用水中的砷。石灰软化法通过升高水体的 pH 值 ( $\text{pH} = 10$ ), 有利于碳酸钙的沉淀, 并且当水中  $\text{Mg}^{2+}$  的含量很低时, 有利于对砷的吸附(去除率为 42.5%)。但当 pH 值升至 11 左右时, 若水体中存在  $\text{Mg}^{2+}$ , 会产生  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀, 从而使砷的去除率达到最佳(90%)。研究还表明<sup>[36]</sup>, 在饮用水的石灰软化过程中可能形成的  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  或磷酸盐 [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] 对砷去除效果的影响并不显著。通过对 3 个自来水软化工厂厂的监测表明<sup>[37]</sup>, 只用  $\text{CaCO}_3$  作软化剂的水厂, 只能去除极少量的砷(6%)。但加入少量铁后(由金属铁溶解在  $w(\text{HNO}_3) = 2\%$  溶液中配制而成), 可以显著提高砷的去除率(60%~90%)<sup>[35, 36]</sup>。

活性氧化铝加入到饮用水中并将水体的 pH 值调至 5.5 左右即可使饮用水中的砷有效地得到净化<sup>[37]</sup>。其原理是: 在一定的 pH 条件下, 水中溶解的砷 ( $\text{AsO}_4^{3-}$  和  $\text{AsO}_3^{3-}$ ) 能够被吸附在活性氧化铝 [ $\text{am-Al}(\text{OH})_3$ ] 的表面, 并占据铝的八面体晶格位置<sup>[38]</sup>。这种吸附反应会进一步增加活性铝的非晶质体的不稳定性, 有利于活性铝更多地吸附砷离子, 从而达到降低水中溶解砷含量的目的。在用该方法处理过的废水、废渣中, 溶解的铝、砷和其它颗粒(如 Fe、Mn 等)的含量都比较高, 但加入酸液酸化后, 铝和砷可以形成沉淀, 然后通过机械脱水从废水(渣)中分离出来予以安全填埋处理。

适用于家庭庭院取水净化和小型饮水净化工厂厂的逆流渗透法(reverse osmosis), 具有良好的净化能力。其具体方法是通过一个半渗透性的纤维醋

酸隔膜,形成一个压力差系统,含砷水体通过滤膜后,使含砷的细小胶体颗粒物都残留在滤膜上。采用此方法连续处理 24 h 后可使水体中 70% 的砷得到过滤和净化<sup>[16]</sup>。

含高砷的饮用水经过以上方法的净化处理后,所含的砷可得到有效去除。但在处理过程中所产生的废水、废渣中,砷的含量很高。安全填埋处置这些含砷废物,防止砷的二次污染,也应该引起重视。

## 5 结 论

砷在水环境中表现出复杂的地球化学性质,不同形态的砷在地下水和地表水中的迁移和富集及其相互作用受许多物理化学因素的制约,并产生毒害程度不同的环境效应。在自然水体中,砷主要以无机砷酸盐和亚砷酸盐形式存在,而砷的有机化合物含量一般都比较低,除非人类活动造成了较严重的有机砷污染。研究水体中砷的形态特征,对  $As^{5+}$ ,  $As^{3+}$  进行定量测定,比单纯研究砷的总量特征,对砷的流行病学和环境学研究有着更重要的指示意义。水环境中的砷可以通过水生物吸收和饮用水进入食物链,参与人体新陈代谢。砷在人体中的甲基化作用虽然可以抑制急性砷中毒的毒害效应,但亦可诱发慢性砷中毒造成的癌症病变。砷在饮用水中的安全上限值仅为  $10 \mu\text{g/L}$ 。在了解饮用水中砷的赋存状态后可采用不同的治理方法去除砷,降低饮用水中砷对人体健康造成的危害。其中,铁的化学沉淀和吸附法、石灰软化法、活性氧化铝净化法和逆流渗透法等都可有效去除或降低饮用水中砷的含量。因此,对水环境中砷危害的定量监测和防治应引起关注。

### 参考文献:

- [1] Salmons W. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1995, 52: 5-23
- [2] Davis B E. Heavy metal contamination from base metal mining and smelting: implications for man and his environment [A]. In: Thornton I. *Applied Environmental Geochemistry* [C]. London: Academic Press, 1987. 425-462
- [3] Percival J B, Dumaresq C G, Kwong Y T J, et al. Arsenic in surface waters, Colbat, Ontario Canadian Shield/Bouclier canadien; Geological Survey of Canada. *Current Research No. 1996-C [J/OL]*. <http://geoscan.ess.nrcan.gc.ca/cgi-bin/starfinder/17726/gsecure.txt>
- [4] Nickson R, McArthur J, Burgess W, et al. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater [J]. *Nature*, 1998, 385: 338
- [5] Tseng W P, Chu M M, How S W, et al. Prevalence of skin cancer in an endemic area of chronic arsenicosis in Taiwan [J]. *Journal of National Cancer Institute*, 1968, 40: 453-463
- [6] Waikims C D, DeGroot P H. A perspective on the FOCUS Conference on Eastern regional ground water issues [J]. *Ground Water Management*, 1991, 7: 967-978
- [7] Government of Canada. Arsenic and its compounds. Canadian Environmental Protection Act, Priority Substances List Assessment Report, Ottawa [EB/OL]. [http://www.ec.gc.ca/CEPARRegistry/subs\\_list/PSLL.cfm](http://www.ec.gc.ca/CEPARRegistry/subs_list/PSLL.cfm)
- [8] Chatterjee A, Das D, Manda B K, et al. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world (Part 1): arsenic species in drinking water and urine of the affected people [J]. *Analyst*, 1995, 120: 643-650
- [9] Das D, Chatterjee A, Manda B K, et al. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the word (Part 2): arsenic concentration in drinking water, hair, nails, urine, skin-scale, and liver tissue (biopsy) of the affected people [J]. *Analyst*, 1995, 120: 917-924
- [10] Heywood R, Sortwell R J. Arsenic intoxication in the rhesus monkey [J]. *Toxicology Letters*, 1979, 3: 137-144
- [11] Anon. National primary drinking water regulations [J]. *Federal Register*, 1985, 50: 46 936-47 022
- [12] Kaiser J. Toxicologists shed new lights on old poisons [J]. *Science*, 1998, 279: 1 850-1 851
- [13] Xiao T, Boyle D, Guha J, et al. Hydrogeochemistry of toxic metals in a Au-As-Hg-Tl mineralized area in Southwest Guizhou Province, China [J]. *Chinese Bulletin*, 1999, 44 (Suppl. 2): 171-172
- [14] Bottomley D J. Origins of some arseniferous groundwater in Nova Scotia and New Brunswick, Canada [J]. *Journal of Hydrology*, 1984, 69: 223-237
- [15] Cullen W R, Reimer K J. Arsenic speciation in the environment [J]. *Chemical Reviews*, 1989, 89: 713-764
- [16] Ferguson J F, Gavis J. A review of the arsenic cycle in natural waters [J]. *Water Research*, 1972, 6: 1 259-1 274
- [17] Vink B W. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams [J]. *Chemical Geology*, 1996, 130: 21-30
- [18] Seylar P, Martine J M. Biogeochemical processes affecting arsenic species distribution in a permanently stratified lake [J]. *Environmental Science and Technology*, 1989, 23: 1 258-1 263
- [19] Cherry J A, Shaikh A U, Tallman D E, et al. Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater [J]. *Journal of Hydrology*, 1979, 43: 373-392
- [20] Levy D B, Schramke J A, Esposito K J, et al. The shallow ground water chemistry of arsenic, fluorine, and major elements; Eastern Owens Lake, California [J]. *Applied Geochemistry*, 1999, 14: 53-65
- [21] Pierce M L, Moore C B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide [J]. *Water Research*, 1982, 16: 1 247-1 253
- [22] Galens J, Champ D R, Jackson R E. Influence of redox environments on the mobility of arsenic in ground water [A]. In: Jenne E A. *Chemical Modeling in Aqueous Systems: Speciation, Sorption, Solubility and Kinetics* [C]. American Chemical Society Symposium Series, 1979, 93: 81-95

- [23] Frost R R, Griffin R A. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals[J]. *Soil Science Society America Journal*, 1977, 41(1): 53-56
- [24] Gupta S K, Chen K Y. Arsenic removal by adsorption[J]. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1978, 50: 493-506
- [25] Mertz M. The essential trace elements[J]. *Science*, 1981, 213: 1 332-1 338
- [26] Binder S, Torney D, Kaye W, et al. Arsenic exposure in children living near a former copper smelter[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1987, 39: 114-121
- [27] Fowler B A, Ishinshi N, Tsuchiya K, et al. *Handbook on the Toxicology of Metals*[M]. [s. l.]: Elsevier Science Publishers, 1979. 293-319
- [28] Yamato N. Concentration and chemical species of arsenic in human urine and hair[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1985, 40: 633-640
- [29] Andrae M O. Determination of arsenic species in natural waters[J]. *Analytical Chemistry*, 1977, 49: 820-823
- [30] Anderson R K, Thompson M, Culbard E. Selective reduction of arsenic species by continuous hydride generation(Part 1): reaction media[J]. *Analyst*, 1986a, 111: 1 143-1 152
- [31] Anderson R K, Thompson M, Culbard E. Selective reduction of arsenic species by continuous hydride generation(Part 2): validation of methods for application to natural waters[J]. *Analyst*, 1986b, 111: 1 153-1 158
- [32] Hering J G, Chen P Y, Wilkie J A, et al. Arsenic removal from drinking water during coagulation[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1997, 123(8): 800-807
- [33] McNeill L S, Edward M. Predicting arsenic removal at water treatment plants[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1995, 87(4): 105-113
- [34] McNeill L S, Edwards M. Soluble arsenate removal during metal hydroxide precipitation[J]. *Journal of the American Water Works Association*, 1997, 89(1): 75-86
- [35] Chowdhury T R, Basu G K, Mandal B K, et al. Arsenic poisoning in the Ganges delta[J]. *Nature*, 1999, 401: 545-546
- [36] McNeill L S, Edwards M. Arsenic removal during precipitative softening[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1997, 123(5): 453-460
- [37] Hathaway S W, Rubel F. Removing arsenic from drinking water[J]. *Journal of the American Water Works Association*, 1987, 79: 61-65
- [38] Sposito G. *The Environmental Chemistry of Aluminium*[M]. Florida: CRC Press, Inc., 1989. 1-317
- [39] Fox K R, Sorg T J. Controlling arsenic, fluoride and uranium by point-of-use treatment[J]. *Journal of the American Water Works Association*, 1987, 79: 81-84

## HYDROGEOCHEMISTRY OF ARSENIC AND ITS ENVIRONMENTAL EFFECTS

Xiao Tangfu<sup>1</sup> Hong Bing<sup>1</sup> Yang Zhonghua<sup>2</sup> Yang Fan<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang Guizhou China, 550002;

2. Dalian Junior High College of Medicine of People's Liberation Army, Dalian Liaoning China, 116017)

**Abstract:** Arsenic is one of typical toxic elements and its migration and enrichment in the aquatic environment can cause serious arsenic contamination. The inorganic arsenates ( $\text{AsO}_4^{2-}$ ) and the arsenites ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) are the main species of arsenic in natural water, while the concentrations of organic arsenic compounds are generally low. Under well-oxygenated conditions, arsenates predominate whereas under mildly reducing conditions, arsenites are most common. The concentrations of arsenic species are mainly controlled by the oxidizing-reducing condition and the adsorption-desorption processes. The trivalent As-species is more toxic than the pentavalent As-species, and inorganic arsenic compounds are higher in toxicity than the organic compounds. Determination of the valency states of As is made based on the fact that  $\text{As}^{5+}$  is not reduced to arsine at a pH of 5-6 whereas  $\text{As}^{3+}$  is quantitatively reduced. The safe limit for arsenic in drinking water is only 10  $\mu\text{g/L}$ . While the potential risk of high arsenic in drinking water can be eliminated or alleviated by removing the arsenic from the water. Such methods as the chemical precipitation and adsorption of iron, the lime softening, the activated alumina, and reverse-osmosis can effectively remove the arsenic in the drinking water.

**Key words:** arsenic; hydrogeochemistry; environmental effect; speciation determination; arsenic treatment