

荷兰地下水中的砷对饮用水供给的影响

李志萍^{1,2}, 刘 翠¹, Pieter J. STUYFZAND^{3,4}, D. Van HALEM^{2,5}

(1. 华北水利水电学院, 河南 郑州 450011; 2. Delft University of Technology, Stevinweg 1, 2628 CN Delft, The Netherlands; 3. Kiwa Water Research, PO Box 1072, 3430 BB Nieuwegein, Netherlands; 4. VU University, De Boelelaan 1091, 1081 HV Amsterdam, the Netherlands; 5. UNESCO-IHE Institute for Water Education, Westvest 7, 2611 AX Delft, The Netherlands)

摘要 介绍了荷兰饮用水的供给状况, 地下水中砷的分布, 饮用水中的砷, 以及 8 个典型水文系统中砷的形成过程、水化学特征, 分析了荷兰地下水中砷的活动过程, 主要包括 吸附和阴离子交换、黄铁矿的氧化反应和氧(氢氧)化铁的还原性溶解以及砷酸盐被还原成亚砷酸盐, 并针对不同的情况提出了相应的治理措施。

关键词 砷 地下水 氧化还原反应 吸附 阴离子交换

中图分类号 P641.74 **文献标识码** B **文章编号** 1004-6933(2010)01-0075-05

Influence of arsenic in groundwater on drinking water supply in Netherlands

LI Zhi-ping^{1, 2}, LIU Cui¹, Pieter J. STUYFZAND^{3,4}, D. Van HALEM^{2, 5}

(1. North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou 450011, China; 2. Delft University of Technology, Delft 2628 CN, Netherlands; 3. Kiwa Water Research, Nieuwegein 3430 BB, Netherlands; 4. VU University, Amsterdam 1081 HV, Netherlands; 5. UNESCO IHE Institute for Water Education, Delft 2611 AX, Netherlands)

Abstract : An overview of arsenic in the Dutch drinking water supply is given. Specifically, the arsenic concentrations in groundwater and drinking water, and the form process and geochemical characteristics of the arsenic in eight selected hydrological systems are addressed. The most probable arsenic mobilizing processes includes adsorption and anion exchange, oxidation of pyrite, reductive dissolution of iron (hydr) oxides, and the reduction of arsenate to arsenite. Treatment cures were given for different situations.

Key words : arsenic ; groundwater ; redox action ; adsorption ; anion exchange

高砷地下水以及由于饮用此类水而带来的健康问题已经引起了国际社会的高度关注。高砷地下水主要分布在孟加拉国、智利、阿根廷、美国等 20 多个国家和地区^[1-2]。目前, 全世界至少有数亿人面临着高砷地下水的威胁^[3]。许多国家对高砷地下水的形成机理, 以及如何处理高砷地下水进行过许多研究^[4-5]。在荷兰, 虽然地下水中砷浓度普遍较低, 但是已经观察到在一些地方的地下水流动系统中, 砷质量浓度远大于水井中的地下水原水最大砷的质量浓度 70 $\mu\text{g/L}$, 这些局部异常对于预测水井中地下水原水的砷浓度未来变化趋势, 以及砷的活动过程都

是至关重要的, 因此荷兰学者对典型水文系统中砷的来源、分布特征及形成过程进行了长期深入的研究, 本文简要介绍其多年来的研究成果。

1 荷兰的饮用水供给状况

荷兰从 1853 年通过抽取沙丘中的地下水开始了饮用水的集中供给。随着人口的增长和人均耗水量的增加, 水的需求量也从 1900 年的 $70 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{a}$ 增加到 2000 年的 $1\,250 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{a}$, 并且自来水管网入户率也从 20% 增加到 99.9%。2000 年 $1\,250 \times 10^6 \text{ m}^3$ 的饮用水主要包括以下 6 种水源(5 种地下水

基金项目 国家自然科学基金项目(40772165) 2007 年河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目 2006 年华北水利水电学院高层次人才启动基金资助项目

作者简介 李志萍(1971—), 女, 河北邯郸人, 副教授, 博士, 主要从事地下水污染与防治的教学与科研工作。E-mail: lizhiping@ncwu.edu.cn

水源和一种地表水水源),水量从大到小依次为:砂质含水层中的承压或半承压地下水 $440 \times 10^6 \text{ m}^3$;砂质含水层中的潜水 $335 \times 10^6 \text{ m}^3$;直接净化地表水 $232 \times 10^6 \text{ m}^3$;主要取自 Rhine 河和 Meuse 河,利用 Rhine 河和 Meuse 河水进行人工补给 $161 \times 10^6 \text{ m}^3$;Rhine 河河床渗滤 $55 \times 10^6 \text{ m}^3$;白垩纪石灰岩中的地下水 $27 \times 10^6 \text{ m}^3$ 。

2 地下水中砷的分布

2000 年荷兰利用 221 个水源地共抽取上文提到的 5 种类型的地下水约 $1\,000 \times 10^6 \text{ m}^3$ 。在 1989 ~ 2002 年这个时期地下水原水中的总砷质量浓度为 $0.1 \sim 70 \mu\text{g/L}$,没有明显的趋势变化。砷的空间分布情况见图 1,5 种地下水型的平均组成情况见表 1。每种地下水类型砷的平均质量浓度很低 ($0.3 \sim 3 \mu\text{g/L}$),但是有 6 口井砷的质量浓度大于 $10 \mu\text{g/L}$ (图 1)。这些高砷质量浓度的地下水主要出现在缺氧的砂质含水层和深度缺氧的河床渗滤系统中。砷质量浓度的最大值出现在 Oostrum (图 1),与一个农业汇水区过度施肥导致黄铁矿氧化有关^[6],这种情况还出现在多个井中,如在 Vierlingsbeek 的一个潜水井,后面会详细讨论。

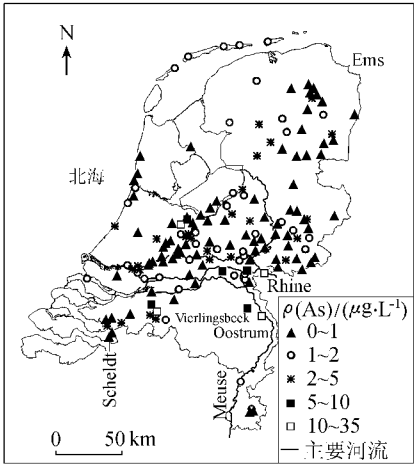


图 1 1989 ~ 2002 年荷兰饮用水供给的 221 个水源地和 16 个地表水处理厂的原水年平均总砷质量浓度相对高的砷质量浓度 ($\rho > 5 \mu\text{g/L}$) 还和从含海绿石的晚第三纪砂质含水层中开采地下水有关,但是这种联系的机理目前还不十分清楚^[7],似乎与铁

的还原性溶解有关。白垩纪石灰岩和人工补给井中的砷质量浓度很低(表 1)。地下水原水中溶解总砷与其他几种无机组分 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、Fe、Cl、Mn 和 DOC 没有明显的相关关系。最大砷质量浓度对应 pH 值为 $6 \sim 7.5$, $\rho(\text{NO}_3^-) < 2 \text{ mg/L}$ 。

3 饮用水中的砷

荷兰饮用水中的砷质量浓度在 $0.1 \sim 7 \mu\text{g/L}$,低于欧盟饮用水标准的最大允许质量浓度 $10 \mu\text{g/L}$ 。由于荷兰地下水中 Fe^{2+} 的质量浓度较高 ($\rho = 0.01 \sim 25 \text{ mg/L}$),所以砷一般可以通过曝气和快速砂滤得到很好的去除。由于水处理产生的污泥中每公斤干重砷的质量比为 $10 \sim 3\,100 \text{ mg/kg}$,属于化学废物 ($w > 55 \text{ mg/kg}$),因此,如何处置污泥中的砷成为一个难题。这种含砷和铁的污泥被用来制造建筑用砖,从而减轻污泥处置问题。通过观察,发现原水中的砷浓度与污泥中的砷含量之间存在弱的但是很重要的正相关关系。

4 典型水文系统中的砷

第四纪砂质含水层不同类型地下水系统中的情况如下:①在 Zandvoort 附近的一个沿海沙丘含水层系统,有一定的天然补给;②在 Vierlingsbeek 附近一个部分脱钙的含水层系统,有高的农业硝酸盐的输入;③Opperduit 附近的一个缺氧的河床渗滤系统;④在 Hollandsch Diep 的一个深度缺氧的河床渗滤系统;⑤在 Amstelveen 附近的一个浅的低地系统;⑥在 Zandvoort 附近的一个利用盆地和经过预处理的 Rhine 河水进行的人工补给系统;⑦Hague 附近的一个利用盆地和经过预处理的 Meuse 河水进行的人工补给系统;⑧Langerak 附近的一个用注入井进行的人工补给系统。这些研究区位置见图 2。

4.1 Zandvoort 附近的一个天然沿海沙丘含水层系统

该区地下水水化学类型从最初的 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型,逐步过渡到 $\text{HCO}_3\text{-Mg}$ 型,最终形成 $\text{HCO}_3\text{-Na}$ 型水。从位于 Zandvoort 镇南部的石灰质沙丘的补给区到位于 Haarlemmermeer 低地的排泄区,沙丘地下水的水化学特征发生了明显的变化。在此流动过程中,

表 1 荷兰 5 种类型地下水(作为饮用水水源)平均化学成分(1989 ~ 2002 年)

井的类型	井数/个	开采量/ ($10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$)	井的过滤 器/ $\text{m}^{\text{①}}$	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NO}_3^-)$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{PO}_4^{3-})$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{HCO}_3^-)$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Fe})$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{As})$ / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{As})_{\text{max}}$ / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
潜水	98	335	32 ~ 65	33.9	5.2	0.33	174	4.38	1.6	11
承压水	86	440	63 ~ 125	14.5	0.8	0.30	222	3.29	2.0	70
人工补给	6	161	8 ~ 30	85.2	2.1	0.09	199	3.31	1.1	2
石灰岩	15	27	23 ~ 74	68.5	14.4	0.11	317	0.50	0.3	1
河床渗滤系统	16	55	28 ~ 69	48.8	1.4	1.33	254	4.36	3.0	12

注 ①井的过滤器到地面的距离。

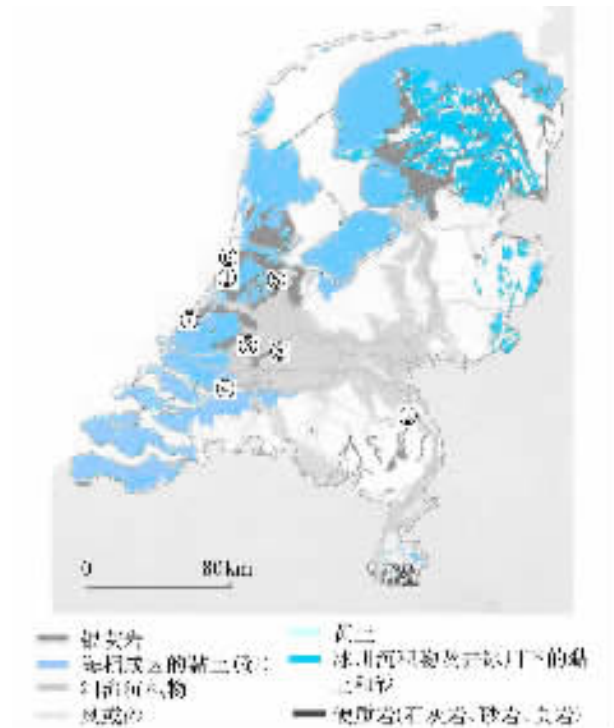


图2 8个研究区的位置及与砷有关的地质背景 (Dufour,2000)

溶解氧、 NO_3^- 浓度不断降低,当 NO_3^- 完全消失之后,地下水变成缺氧环境,As 离子开始变得活跃, Fe^{2+} 也从含有充足的氧化铁/氢氧化铁的全新世海相沉积物中不断溶解。越往下游,地下水变成深度缺氧环境,硫酸盐被还原, CH_4 增加,As 离子似乎与黄铁矿发生了共沉淀。在这个系统中有趣的是 As 离子的峰值紧随着天然铀的峰值出现^[8]。

在沿海沙丘地区(没有人工补给),相对高的 As 质量浓度($\rho > 10 \mu\text{g/L}$)只是出现在埋藏很浅的地下水中,这些地区在 19~20 世纪被用作粗放耕作,在过去的几十年里地下水面上升了几米,地下水位埋深只有 0~0.3 m,非常接近地表^[8]。地下水系统从氧化、非饱和向深度缺氧、饱和的方向转化,在此过程中铁的氧化物/氢氧化物发生了还原性溶解。

4.2 Vierlingsbeek 附近一个天然含水层系统,有强烈的农业输入

从 1965 年开始,Vierlingsbeek 镇附近的一个潜水水源以 $3 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{a}$ 开采地下水,它的汇水区主要受过度施肥的农业所控制。硝酸盐大量输入的结果导致在平均海平面 1 m 以下发生了非常明显的黄铁矿氧化^[9]。

农业对地下水的影响仅限于砂质含水层上部 20~25 m 的范围。在含水层上部 10 m 和抽水井周围 500 m 范围内地下水类型以 NO_3^- -Ca 占主导,在这个高硝酸盐水($\rho = 330 \text{ mg/L}$)的下面,地下水面以下 10~20 m 范围内地下水以 SO_4^- -Ca 占主。由于与黄

铁矿发生了化学反应,地下水从氧化状态($\rho(\text{NO}_3^-) > 1 \text{ mg/L}$)变成了缺氧状态,导致在其中一个观测井中 SO_4^{2-} 和 As 离子分别达到了它们的最大质量浓度值 250 mg/L 和 80 mg/L。伴随着 As、Co、Ni 和 Zn 也变得活跃起来,通过地球化学调查证实了黄铁矿中含有一定的 As、Co、Ni 和 Zn^[10]。

4.3 Opperduit 附近的一个缺氧的河床渗滤系统

在 Opperduit 镇附近,沿着 Lek 河(Rhine 河的一个支流),河床渗滤系统已经运行了几个世纪,河水向北渗滤进入一个很深的低地,进而被纵横交错的沟渠所排泄。观测井资料显示该系统处于缺氧环境中 $\rho(\text{O}_2) = \rho(\text{NO}_3^-) = 0$; $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 没有变化),而在其主含水层的上部、下部及新近沉积的淤泥层下部则是深度缺氧的环境(SO_4^{2-} 被还原生成甲烷)。

1983 年,微量元素 As、Co、Cu、Ni 和 Pb 在地下水流动到 40 m 时出现了穿透锋面,显示出明显的元素流通的停滞现象,这是由于:①1960~1980 年期间,这些元素的溶解态输入量很高;②地下水的流动时间很短($< 1 \text{ a}$)。在流动过程中,最可能的反应机理是吸附作用,尽管像生成硫化物之类的沉淀作用不能被完全排除掉。 SO_4^{2-} 浓度显示:系统处在一个缺氧的氧化还原环境中,虽然低浓度的 H_2S 很难对 SO_4^{2-} 总浓度产生影响,但可能足以导致金属硫化物沉淀作用的发生。As 与 Co、Ni 表现不同,仅在近期河流淤泥层的下部出现了一个明显的峰值,该淤泥层可能是 As,还原性可溶物如 DOC 和 CH_4 ,以及解吸剂如 PO_4^{3-} 、 H_4SiO_4 和 DOC 的重要的直接来源^[11]。

4.4 在 Hollandsch Diep 的一个深度缺氧的河床渗滤系统

Hollandsch Diep 的河口水主要是由 Rhine 河和 Meuse 河水组成(1997 年分别占 72% 和 28%)。在 1970 年 11 月通过一个带有水闸的大坝关闭其河口(Haringvliet)之前,潮汐带来的影响是非常明显的。另外,由于 Rhine 和 Meuse 河排泄方式的转变,流动减弱,导致河口北部砂质河床顶部从 1971 年以来沉积了厚度达 0.2~4 m 的淤泥层。由于河口北岸一个很深的低地(地面只高于海平面 1.6 m)的存在,使得必须持续不断地抽取地下水,这就造成了从公元 1600 年开始该地区河口地表水渗滤作用的发生。

本区地下水化学类型复杂,分成 A、B、C、F 4 个种类,它们都是在深度缺氧的环境中形成的(B、C、F 都具有高浓度的 CH_4 ,分别为 $\rho > 16$, $\rho \gg 19$ 和 $\rho \gg 20 \text{ mg/L}$)。其中 B 和 C 类地下水与新近形成的淤泥层的联系最紧密,这两类地下水在化学组成上是例外的,通常由高浓度的 Ca、 HCO_3^- 、DOC、 NH_4^+ 、Mg、K、Fe、Br、As 和 B 组成。在新近沉积的淤泥层中最常见的

化学反应是氧化反应和不稳定有机物的发酵反应。砷很可能来源于淤泥层及其下部的氧化铁和氢氧化铁的还原。而由于氧化反应和不稳定有机物的发酵反应生成的 PO_4 主要形成磷酸钙,所以高 As 与高 PO_4 之间没有必然联系。

4.5 在 Amstelveen 附近的一个浅低地系统

在 Amstelveen 镇南部的几个围海造田形成的低地区, Van Rossum^[12] 观测到地下水上部 50 m 内 As 离子的质量浓度在升高,并且全新世海相成因的一些黏土及下部的泥炭中 As 离子的浓度较高。高质量浓度的 As 离子($10 \sim 800 \mu\text{g/L}$)仅限于缺氧的含高浓度 SO_4^{2-} 和深度缺氧的含低浓度 SO_4^{2-} 的地下水中,并且仅与 Fe 、 HCO_3^- 、 PO_4 、 NH_4 有一定的联系(CH_4 没有检测)。全新世沉积物中高浓度的砷似乎与附近淡水渗出区的位置、冰川推动山丘缓慢移动及冰期后的砂质覆盖层有关^[12]。

由于此低地系统形成于公元 1700 年,不断的疏干致使地下水流动从半停滞状态转变为从 Amstel 河、相连的湖泊、地势较高的浅的泥炭低地向深的低地的强烈流动。由于泥炭的氧化,从浅的和深的低地中被疏干的地下水是富营养化的,这部分水又通过泵被排到 Amstel 河,最后汇入 Rhine 河。在这个地区,砷的迁移可能是由于当地黄铁矿的氧化,区域性的全新世及下部更新世沉积物中铁的氧化物或氢氧化物的还原性溶解,由于 PO_4 、 H_4SiO_4 、 HCO_3^- 、 SO_4 和 DOC 浓度的升高导致 As(V) 的解吸以及 As(V) 被还原成 As(III)。

4.6 在 Zandvoort 附近的一个利用盆地和经过预处理的 Rhine 河水进行的人工补给系统

自 1957 年以来,在 Zandvoort 镇南部,经过预处理的 Rhine 河水($60 \times 10^6 \text{m}^3/\text{a}$)补给到一个大的沙丘地区,作为 Amsterdam 饮用水的供给源。1980 年和 1982 年曾对本区进行抽样调查,研究该区地下水类型的分布以及无机溶解物(包括微量元素)的特征^[12]。

研究结果表明,砷离子在流动途径的 250 ~ 450 m 之间浓度达最大值,这与这部分流动途径经过平均海平面 1 m 以下的海相砂层和平均海平面 5 ~ 10 m 内海相成因的弱含水层是一致的。峰值的出现因此与从风成物向海相沉积物的转变以及缺氧条件的形成相一致(NO_3^- 完全消失, Fe^{2+} 出现)。这种情况与无人工补给的天然沙丘很类似,但在人工补给系统中,砷离子的浓度更高些,可能是由于地下水较高的流速造成 SO_4^{2-} 的还原反应不能完全进行。

4.7 Hague 附近的一个利用盆地和经过预处理的 Meuse 河水进行的人工补给系统

在 Hague 北部,对一个大的沿海沙丘区进行人

工补给($50 \times 10^6 \text{m}^3/\text{a}$),最初利用经过预处理的 Rhine 河水(1955 ~ 1976 年),后来利用 Meuse 河水。在两个渗滤池之间,通过一系列的观测井研究砷离子浓度的空间分布以及氧化还原环境的变化。结果表明,在上部含水层中,从上游的投源井到下游接收井的运移时间为 50 ~ 70 d,而在第 2 个含水层中运移时间为 400 ~ 1000 d。As 离子和 PO_4^{3-} 的输入量,在 1955 ~ 1980 年期间比较高(分别为 $6 \mu\text{g/L}$ 和 0.4mg/L),1980 年以来则很低(分别为 $1 \sim 2 \mu\text{g/L}$ 和 0.15mg/L)。

通过分析表明,在氧化或次氧化环境中,砷离子的质量浓度很低($\rho \leq 2 \mu\text{g/L}$),而在缺氧和深度缺氧的环境中,其浓度变化很大($0.2 \sim 62 \mu\text{g/L}$),并且只有 As 离子与 PO_4^{3-} 离子浓度具有很好的正相关关系。浓度升高的 As 离子和 PO_4^{3-} 可能是来自于在渗滤池底部积累的、没有经常被清除的淤泥。在深度缺氧的环境中, $\rho(\text{As}) < 1 \mu\text{g/L}$ 可能与铁硫化物的共沉淀有关。

4.8 Langerak 附近的一个用注入井进行的人工补给系统

接近 Rhine 河的支流 Lek 河,在 Langerak 镇附近,利用一个深注入井将好氧的饮用水注入到半承压的、深度缺氧的砂质含水层中,试验进行了 20 个月。研究表明, O_2 和 NO_3^- 氧化了黄铁矿,而黄铁矿中含有大量的 As、Co、Ni 和 Zn,As 在注水井附近运移明显,并且越往下游,砷越不易运移,As 被吸附在新生成的铁氧化物或氢氧化物表面或与之发生共沉淀。而在整个试验过程(20 m 内,冲刷孔隙数(number of pore flushes, PFs) > 88)中,黄铁矿的氧化在每一个观测井中继续进行,当 PFs 达到 10 后,砷离子停止运移。这是由于:①没有使可移动的 As 离子(可能为 H_3AsO_3)完全氧化为可吸附的 AsO_4^{3-} ; ②在新形成的铁氧化物或氢氧化物表面缺少足够的吸附点。

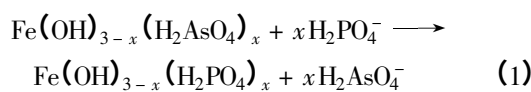
5 荷兰地下水中砷的活动过程

荷兰地下水中砷的活动过程可以归结为以下几方面 吸附和阴离子交换反应;黄铁矿的氧化反应;还原反应。

5.1 吸附和阴离子交换反应

这个过程很难从荷兰作为饮用水水源的地下水系统中分离出来,因为氧化还原反应总是发生在相对早期的沉积物中。然而,氢氧化铁的熟化和阴离子的交换极有可能是重要的过程。例如水合氧化铁或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 熟化为针铁矿($\alpha - \text{FeOOH}$)需要分离一个水分子,结果导致表面积的减少和阴离子(如 AsO_4^{3-})解吸作用的发生。这点在 Hollandsch Diep

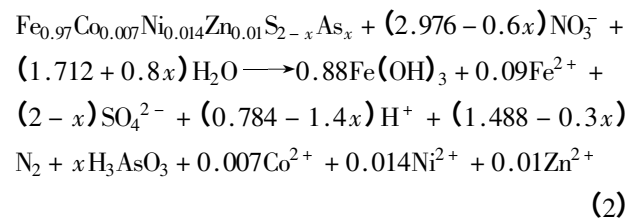
河床渗滤系统有很好的体现。在接受了过量的肥料和化肥输入的农业区含高 PO_4^{3-} 的土壤里,以及用由于富营养化而 PO_4^{3-} 浓度很高的地表水进行的人工补给和河床渗滤系统中,阴离子交换十分重要。正磷酸盐由于其简单的分子结构和比 AsO_4^{3-} 高很多的浓度(通常高 50 ~ 100 倍)通常被认为是 AsO_4^{3-} 吸附作用的最常见的竞争者。在 $\text{pH} = 6.5$ 的条件下,反应可用下式表示:



尽管砷的活动可能是由于高浓度 PO_4^{3-} 的输入(也可能是同时输入高浓度的砷),但是目前在井群中没有发现证据,这可能与水文地球化学系统中的一些抵消作用或反应有关,如固磷作用以及由于硝酸根的介入和 pH 值变化造成的氧化还原反应的变化。当 pH 值或温度升高时,含水层系统中阴离子吸附能力变弱,导致砷的解吸。对于亚砷酸盐, pH 值的增加可以提高砷自身的吸附作用,当 $\text{pH} = 9.3$ 时, H_3AsO_3 转化成 H_2AsO_3^- 。然而,在荷兰地下水系统中,这种 pH 值还从未被观测到。

5.2 黄铁矿的氧化反应

在荷兰,最主要产生砷的氧化反应是铁的硫化物氧化,主要是黄铁矿,尤其在氧供给有限的条件下。如在 Site 2 Vierlingsbeek,过量的农业 NO_3^- 氧化了含水层中的黄铁矿,根据该水源地 NP.40 观测井的资料^[9],在适度的溶解条件下,约 90% 的 Fe^{2+} 被氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (与已知 Fe^{2+} 浓度一致),而没有 Co 、 Ni 、 Zn 吸附在新生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 上,其氧化反应方程式如下:

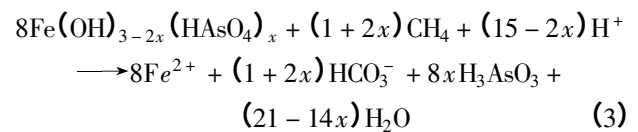


在含黄铁矿的地下水系统中,由于地下水面的下降或是接受深井注入氧化(或次氧化)的地表水或饮用水,高浓度的 O_2 可将黄铁矿完全氧化为氧化铁,它能大量吸附砷或与其发生沉淀。在深井注水过程中,只是在注水刚开始或是临近注水井时,当 O_2 和 NO_3^- 开始向含黄铁矿的沉积物渗透时,砷才被释放出来。很显然,净化砷的氢氧化物形成需要一段时间,其形成过程还需要一定的区域范围。

与 Vierlingsbeek 实例对比表明,深井注水导致了 As 浓度升高, Co 、 Ni 和 Zn 浓度降低,这可以归结为 pH 值较高的缘故(pH 值 = 7)。

5.3 还原反应

在荷兰,最主要的产生砷的还原反应是氧(氢氧)化铁的还原性溶解,以及砷酸盐被还原成亚砷酸盐。在荷兰,还原反应主要发生在含水层上部 300 m 范围内,在这里新鲜的地下水被抽取供给饮用水,反应通过固态或溶解态的不稳定的土壤有机物(SOM)进行,或直接通过两种反应产物进行:由 SO_4^{2-} 被还原而生成的 H_2S (或 HS^-),由产甲烷作用产生的 CH_4 。在将砷从氧(氢氧)化铁上解离出来的反应上, H_2S 的效率不如 CH_4 ,因为伴随着 As 的析出也发生了 FeS_2 的共沉淀。总的砷酸亚铁、氢氧化铁与 CH_4 的反应方程式可表示为:



反应动力学表明,如果没有微生物的催化,该反应将会非常缓慢。当前文献中不能查到反应动力学的的数据,这表明需要对反应式(3)进行进一步研究。

在荷兰,深度缺氧的地下水中 CH_4 的质量浓度一般为 1 ~ 50 mg/L,个别地方达 100 mg/L。 CH_4 产生的同时伴随着高浓度的 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 I^- ,以及 DOC 的增加,这将会对亚砷酸根的吸附产生竞争,从而增加了砷的活动性。

6 结 论

尽管当前在荷兰大部分井群范围内, As 没有对饮用水的供给造成危害,但在个别地方小范围内, As 活动强烈(质量浓度高达 1500 $\mu\text{g/L}$),从长远来看,可能会对饮用水的供给或治理造成影响。针对上面提及的几种不同情况可以采取相应的措施,如在较封闭的河口地区,富营养化的湖泊、运河、河流、砂砾石坑及人工补给盆地,长期的地表水的渗滤可在这些系统底部形成淤泥,使得地表水的渗滤速率下降,影响行船或人工补给效率。通过治理富营养化和土地侵蚀,定期去除系统底部淤泥,对于人工补给可加强渗滤水的前处理,可以防治淤泥的形成;另外,治理富营养化和渗滤水的前处理还可以减少 PO_4^{3-} 的输入,增强砷的吸附。对于 NO_3^- 污染区的地下水,可以采取禁止农业活动或只允许使用生物耕作方法。而对于深井注入,当注水井和接收井在同一含水层时,有可能会引起砷的问题,应采取一定措施加以治理。

参考文献:

[1] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters [J]. Applied Geochemistry, 2002, 17: 517-568. (下转第 83 页)

7(6) 35-88.

[4] DING Wen-chuan, LI Dong-xue. Enhancing excess sludge aerobic digestion with low intensity ultrasound [J]. J of Cent South Univ Technol, 2006, 13(4) 408-411.

[5] JANSSEN P M J, RULKENS W H, RIESENK J H, et al. The potential for metazoa in biological wastewater treatment [J]. Water Quality International (WQI), 1998(9/10) 25-27.

[6] WANG Bao-zhen. A study on simultaneous organic and nitrogen removal by extended aeration submerged biofilm process [J]. Wat Sci Tech, 1991, 24(5) 197-214.

[7] 白润英, 梁鹏. 黄霞卷贝进行污泥减量的应用研究 [J]. 给水排水, 2005, 31(7) 19-22.

[8] 魏源送, 樊耀波. 蠕虫污泥减量效果及其影响因素分析 [J]. 环境科学, 2005, 26(1) 76-83.

[9] 翟小薇, 潘涛, GHYOOT W, 等. 利用原生动物的消减剩余活性污泥产量 [J]. 中国给水排水, 2000, 16(11) 36-9.

[10] 王琳, 孙德栋. 臭氧氧化分解污泥的试验研究 [J]. 中国海洋大学学报, 2005, 35(1) 83-86.

[11] WQI. IAWQ conference review 'sludge and sustainability' [R]. Water Quality International (WQI), 1997 28-29.

[12] 李颖, 叶芬霞. 化学解耦联剂对活性污泥产率的控制作用 [J]. 环境科学研究, 2006, 19(3) 88-90.

[13] RONG Cui, DEOKJIN J. Nitrogen control in AO process with recirculation of solubilized excess sludge [J]. Water Res, 2004 (38) 1159-1172.

[14] DIAFER M, LUCK M, ROSE J P, et al. Transforming sludge into a recyclable and valuable carbon source by wet airoxidation [J]. Wat Sci Tech, 2000, 41(8) 77-83.

[15] 吴一平, 王旭东. 初沉污泥作为生物脱氮除磷快速碳源的转化因素研究 [J]. 西安建筑科技大学学报 : 自然科学版, 2005, 37(4) 501-503.

[16] 吴一平, 刘莹, 王旭东, 等. 初沉污泥厌氧水解/酸化产物作为生物脱氮除磷系统碳源的试验研究 [J]. 西安建筑科技大学学报 : 自然科学版, 2004, 36(4) 421-423.

[17] JANETTA B, ASSEN P, LILJALILA P, et al. Utilization of wastewaters from the coke-chemical production and sewage sludge as additives in the brick-clay [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2003, 150 103-111.

[18] Md ZAHANGIR A, FAKHRU-RAZI A, ABUL H. Biosolids accumulation and biodegradation of domestic wastewater treatment plant sludge by developed liquid state bioconversion process using a batch fermenter [J]. Water Res, 2003 (37) : 3569-3578.

[19] SHEN L, ZHANG Dong-Ke. An experimental study of oil recovery from sewage by low temperature pyrolysis in a fluidized-bed [J]. Fuel, 2003(82) 465-472.

[20] MENÉNDEZ J A, INGUANZO M, PIS J J. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge [J]. Water Research, 2002, 36 3261-3264.

[21] 蔺丽丽, 蒋文举, 金燕, 等. 微波法制备污泥活性炭研究 [J]. 环境工程学报, 2007, 1(4) 119-122.

(收稿日期 2008-05-07 编辑 高渭文)

(上接第 79 页)

[2] 郭华明, 杨素珍, 沈照理. 富砷地下水研究进展 [J]. 地球科学进展, 2007, 22(11) 1109-1117.

[3] KRISHNA M, CHANDRASEKARAN K, KARUNASAGAR D, et al. A combined treatment approach using Fenton's reagent and zero valent iron for the removal of arsenic from drinking water [J]. J Hazard Mater, 2001, B84 229-240.

[4] SMITH J V S, JANKOWSKI J, SAMMUT J. Vertical distribution of As (III) and As (V) in a coastal sandy aquifer: factors controlling the concentration and speciation of arsenic in the Stuarts Point groundwater system, northern new South Wales, Australia [J]. Geochem, 2003, 18(9) 1479-1496.

[5] GUO H M, WANG Y X. Hydrogeochemical processes in shallow Quaternary aquifers from the northern part of Datong Basin, China [J]. Applied Geochemistry, 2004b, 19 (1) 19-27.

[6] BROERS H P, BUIJS E A. Origin of trace metals and arsenic at the Oostrum well field, Netherlands [R]. Instit Applied Geoscience TNO, 1997, Report NITG 97-189-A (in dutch).

[7] COETSIERS. Research into the hydrogeological and hydrochemical conditions of the Neogene aquifer in Flanders, using modeling and isotope hydrochemistry [D]. Belgium : Univ Ghent, 2007.

[8] STUYFZAND P J. Hydrochemistry and hydrology of the coastal dune area of the Western Netherlands [D]. Netherlands : Univ Amsterdam, 1993.

[9] Van BEEK C G, Van der JAGT H. Mobilization and speciation of trace elements in groundwater [C]//IWSA International Workshop ' Natural Origin Inorganic Micropollutants : Arsenic and Other Constituents ', Vienna, 1996 6-7.

[10] STUYFZAND P J. A new hydrochemical classification of water types: principles and application to the coastal dunes aquifer system of the Netherlands [C]//Proc 9th Salt Water Intrusion Meeting. Delft : Delft Univ Techn, 1986 641-655.

[11] Van ROSSUM P. Mobilisation and origin of arsenic in the subsoil of the Province of North Holland [R]. Report VU University Amsterdam (in dutch), 1998 94-96.

[12] Van BREUKELEN B M, APPELO C A J, OLSHOORN T N. Hydrogeochemical transport modeling of 24 years of Rhine water infiltration in the dunes of the Amsterdam water supply [J]. Hydrol, 1998, 209 281-296.

(收稿日期 2008-12-10 编辑 高渭文)