

天然水体及生活饮用水中铝的含量及形态分布*

刘文新 栾兆坤 李莉莉 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 采用 PCV 络合比色法和 Ferron 逐时络合比色法, 选取 3 种典型环境中的水体为研究对象: 江西德兴铜矿地区的乐安江、白洋淀地区以及从源水、自来水到铝锅煮沸水的序列水样, 着重分析其中铝的含量及其形态分布, 并讨论了铝的含量及其形态的变化对 3 种典型环境的影响。

关键词 铝; 形态分析; 典型环境水样; PCV 络合比色法; Ferron 逐时络合比色法。

1 引言

铝是地球岩石圈中的丰量元素, 广泛存在于各种矿物中。以往针对铝的环境化学及其生态效应的研究并没有得到充分重视, 并一直认为它是无毒无害的, 因而饮食加工行业广泛采用铝制器皿和含铝的加工试剂。同时由于铝水解形态的凝聚絮凝作用, 各种铝盐作为净水剂被广泛应用于饮用水处理工艺中^[1]。七十年代以来, 区域性酸化现象的加剧导致铝溶出量大幅度提高, 引起人们对其生态环境效应的关注, 进而成为现今国际研究的热点问题之一。近年来, 国外的调查研究表明, 大范围酸沉降危害造成天然水体中来自土壤及沉积物溶解释放的铝含量明显增加; 同时, 自来水厂利用铝盐净水剂的自来水处理可能造成输送管网内饮用水中残余铝含量的增加和形态分布的改变^[2, 3]。另外, 居民日常生活中普遍使用的铝制器皿在饮食加工、烹调过程中也会促使器皿内部铝的溶出, 进而对人类健康构成潜在威胁^[4]。有关的生态学及毒理学研究表明, 铝的某些化学形态对藻类、农作物、鱼类等水生生物乃至人体都具有直接的生物毒性和间接的致生理功能性障碍作用^[5-8]。此外, 通过水解、络合、吸附和絮凝等作用, 铝可以改变其他一些重要元素的生物地球化学循环, 从而对生态系统产生不良影响^[9]。

目前, 国内有关这方面的研究较少, 尚未形成专门的研究领域, 因而亟待开展有针对性的背景调查和系统的研究。本文采用当前国际上较为流行的, 与样品前处理技术相配合的邻苯二酚紫 PCV 络合比色法和 Ferron 逐时络合比色法, 选取 3 种具有代表性的水样作为实验对象: 因大量排放富含铁、铝及重金属的酸碱废矿水而导致严重污染的江西省乐安江; 有机污染程度较重的白洋淀地区; 城市源水、饮用水及铝制器皿煮沸水。重点研究了上述典型环境水样中铝的含量、形态分布及其变化特征, 为典型水环境中铝的生态效应评价提供基础数据和调研材料。

第一作者简介: 男, 28 岁, 助理研究员

* 国家自然科学基金资助项目

2 实验材料及方法

2.1 试剂

(1) PCV络合比色法所需试剂及材料^[10, 11]: 0.0375%邻苯二酚紫溶液, 0.1%邻菲罗啉-盐酸羟胺溶液, 30%六次甲基四胺缓冲溶液, 铝标准溶液, 用于强酸降解的分析纯浓盐酸, Amberlite IR-120钠型阳离子交换树脂柱; (2) Ferron逐时络合比色法所需试剂^[12]: 一次性混合加入法制备 Ferron缓冲络合比色溶液, 内含 0.2% Ferron溶液, 0.01%邻菲罗啉溶液, 35%醋酸钠溶液, 10%盐酸羟胺溶液。

2.2 典型环境水样采集

(1) 乐安江流水水样: 自上游至下游沿程 200余 km 范围内采集水样, 样品经一系列形态分离步骤^[11]后进行分析; (2) 白洋淀地区水样: 采自淀区内有机污染较为严重的样点, 水样经 0.45 μ m 滤膜过滤后进行分析; (3) 饮用水序列样品: 选择北京某水厂的源水(京密引水), 出厂自来水及其铝锅煮沸水. 京密引水采自引水渠安和桥段上游约 300 m处; 自来水样选取该水厂输送管网的终端水龙头出水; 新购置的铝锅(浙江瞿州铝制品厂生产, 内径 22 cm 高 14 cm)经蒸馏水反复洗涤干净后, 加入适量的水样煮沸 5 min, 冷却至室温后立即汲取适量水样进行分析; 同理, 用不锈钢锅的煮沸水样作为对比. 源水、自来水以及蒸馏水、自来水的煮沸水均经 0.45 μ m 滤膜过滤和强酸降解两步处理后, 进行铝的含量及形态分析。

2.3 样品形态分离技术和铝的测定方法

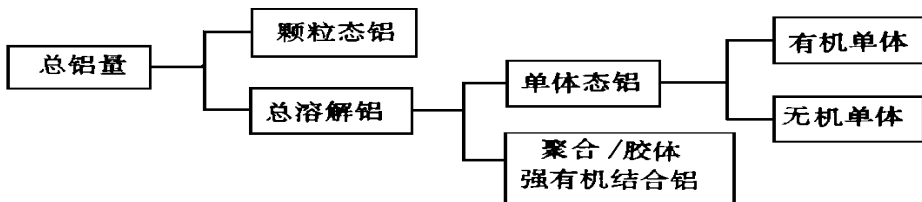
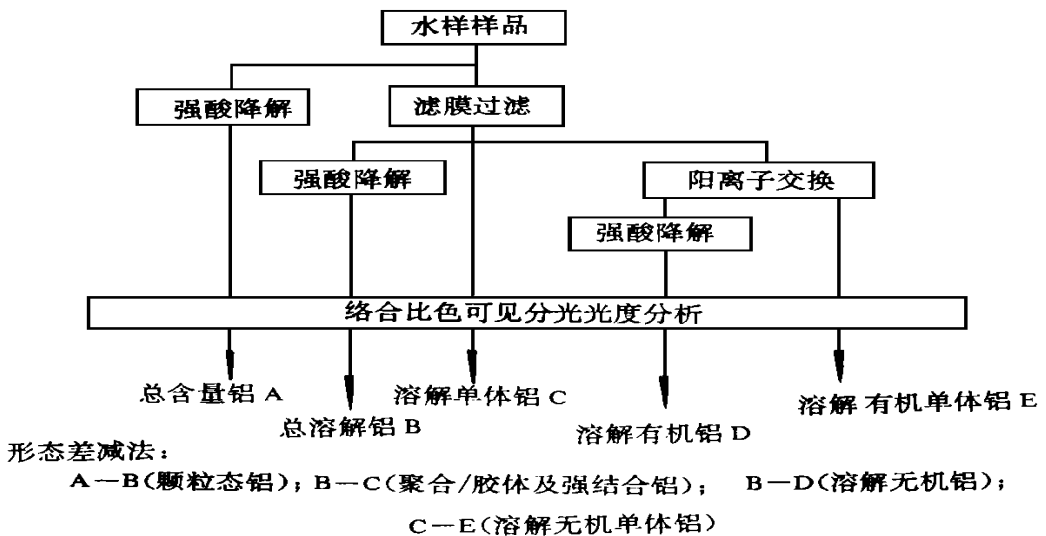


图 1 样品形态分离步骤流程图及主要化学形态分类

Fig. 1 Flow chart of aluminum fractionation procedure and major fractions

样品形态分离的步骤主要包括滤膜过滤 ($0.45\mu\text{m}$), 强酸降解, Amberlite IR-120阳离子树脂交换. 分离流程及主要化学形态分类参见图 1^[11].

PCV 络合比色法: 样品酸降解时间为 24 h, 然后依次向样品中适量加入邻菲罗啉混合液、邻苯二酚紫溶液及缓冲溶液, 混合均匀并静置 4 至 10 min 后比色测定; 对于非酸解样品须将缓冲溶液与浓盐酸同时加入^[11]. Ferron 逐时络合比色法: 按一定比例向样品中适量加入配制的一次性 Ferron 混合比色溶液, 并立刻开始逐时络合比色测定, 时间周期为 1 至 120 min^[12]. 有关研究表明上述两种测定方法具有很好的结果一致性^[13]. 样品水质参数如 pH TOC 浊度及电导率等的测定参见文献^[14]. 铝的含量测定采用 Beckman DU-650型扫描紫外-可见分光光度仪. 总有机碳测定采用 Shimadzu TOC-500总有机碳分析仪.

3 结果与讨论

3.1 乐安江水样中铝的含量及沿程形态分布

表 1 列举乐安江沿程水样的水质参数, 水样中各种形态铝的含量分布如图 2 所示.

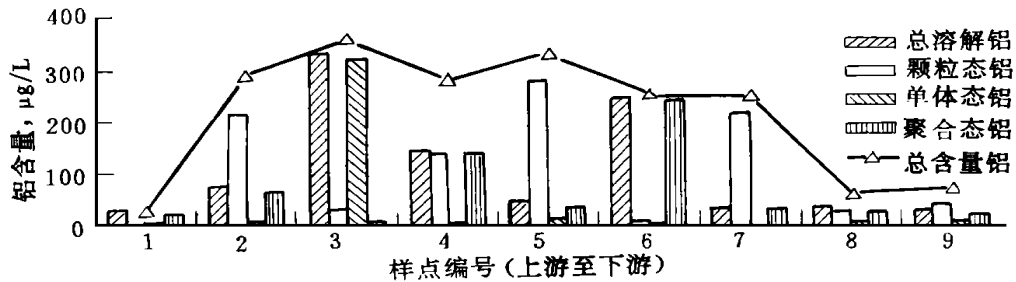


图 2 乐安江水样中铝形态的沿程分布

Fig. 2 Spatial distribution of various fractions of Al in Lean River

由图 2 可知, 作为背景样点的海口, 其总铝量最低, 而沽口处总铝含量最高, 其次为洎水河样品, 这是由于富含铁、铝的酸碱废矿水大量排放所致. 样品中总铝含量自洎水河向下游沿江呈逐渐减少之势. 从表 1 中得知沽口处水样的 pH 值很低, 仅为 3.24, 因而沽口水样中可溶性铝占据绝对优势, 并且单体铝的含量也远远高于其它样点. 在沿江的九个样点中, 戴村下和中洲有较为明显的聚合结合态铝分布, 并且占总溶解铝含量的绝大部分 (参见图 2). 在表 1 所列举的水质参数中, 乐安江水样中总有机碳 (TOC) 含量甚少, 分析结果显示, 各样点水样的有机结合态铝含量均普遍低于检测下限范围, 故没有列入表中. 有关研究表明, 水体悬浮颗粒物含量与颗粒结合态铝含量存在明显的相关关系^[11, 15], 本文针对颗粒结合态铝与水样浊度进行了相关分析, 结果也证实了这一点 (参见表 2). 上述结果表明, 在严重污染的乐安江沿程水样中, 铝的含量及形态分布主要受酸、碱废矿水造成的水质化学条件变化和

表 1 乐安江沿程水质参数
Table 1 Properties of water samples in Lean River

样点名	TOC, mg/L	电导率, $\mu\text{s/cm}$	浊度, 度	pH
海口	1.0	86	0.3	7.03
盘龙庵	0	131	3.2	6.64
沽口	3.0	390	2.4	3.24
中洲	2.0	164	4.0	6.98
洎水河	1.0	151	25.4	7.14
戴村下	0	196	2.3	7.10
虎山	0	133	11.6	7.09
蔡家湾	1.0	121	0.8	7.14
黄龙庙	2.0	107	1.2	7.09

河流水文状况的影响: 在酸性废矿水的排放点, 如沽口, 单体形态铝占据明显优势, 此后, 随 pH 升高, 沿程水体中铝的含量呈逐渐下降趋势并以颗粒结合态、无机络合及结合态铝为主, 这与沿河的污染状况是一致的。

表 2 颗粒结合态铝与水体悬浮颗粒物的相关分析

Table 2 Correlation between turbidity and particulate Al

样点名	浊度, 度	颗粒态铝, $\mu\text{g/L}$
海口	0.3	2
盘龙庵	3.2	215
沽口	2.4	32
中洲	4.0	139
泊水河	25.4	281
戴村下	2.34	9
虎山	11.6	215
蔡家湾	0.8	28
黄龙庙	1.2	44

相关分析结果:

	浊度(度)	颗粒态铝($\mu\text{g/L}$)
浊度(度)	1	
颗粒态铝($\mu\text{g/L}$)	0.80	1

含量普遍很低. 模型研究显示有机强络合态铝 Al_{org} 同水样的溶解有机碳 DOC(主要成分为水生腐殖酸 HA)和 pH 值密切相关, 例如 Tipping^[17]的系列模型 I 公式: $[\text{Al}_{\text{org}}] = T[\text{HA}]a_{\text{Al}^{3+}}^{\text{V}}$. 本文所采用的 Ferron 逐时络合比色技术由于方法自身的局限性(只能区分 Al_b 、 Al_c 和 Al_f), 尚不能从中有效区分出有机强络合态铝. 不过从表 3 所列举的浊度、总有机碳 TOC、pH 值以及 Al_b 和 Al_c 的数据可以看出白洋淀水样中有机强络合态铝的分布特点与上述模型 I 大体吻合. 此外, 应用 Ferron 法对铝锅煮沸水进行了形态分布检测, 结果也表明其中的单体铝占明显优势, 这与后文讨论的 PCV 络合比色法所得结果的趋势相一致, 参见表 3 以及后继的图 3 图 4.

表 3 白洋淀区水样中铝的形态分布及水质参数

Table 3 Properties and Al fractionation of water samples from Baiyangdian District

样点名	浊度, 度	电导率, $\mu\text{s/cm}$	TOC, mg/L	pH	Al_b , $\mu\text{g/L}$	Al_c , $\mu\text{g/L}$	Al_f , $\mu\text{g/L}$	$\text{Al}_b / \text{Al}_{(b+c)}$, %
望亭	1.7	980	31	7.8	373	544	28	57.6
大桥	1.8	890	22	8.1	391	309	19	43.0
王家寨	3.1	770	29	8.0	295	289	13	48.4
际头	7.6	920	35	7.9	429	56	6	11.4
枣林庄	3.0	730	32	8.5	291	0	0	0
刘庄	4.2	740	26	8.3	261	0	0	0
铝锅沸水	—	—	—	8.3	263	1	4	0.4

3.3 饮用水样中残余铝含量、形态分布及铝锅煮沸的影响作用

3.2 白洋淀水样中铝的形态分布状况

白洋淀水样经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 采取 Ferron 逐时络合比色法将其中铝的形态按络合反应时间划分为 Al_b (1 min), Al_c (1-120 min 之间) 和 Al_f (120 min 以后)^[16], 分别代表单体态铝、聚合结合态铝和高聚物溶胶态铝. 白洋淀水样中铝化学形态的分布状况和水质参数参见表 3. 从中可以看出在望亭、白洋淀大桥、王家寨三处水样中有明显的聚合及结合形态铝的分布, 尤其是望亭样品中聚合形态铝的含量 Al_b 显著高于 Al_c 和 Al_f , 并占总溶解铝含量的一半以上, 而其它三处样点则因 pH 升高等原因导致以单体形态 Al_b 为主. 由于所有样品经 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 一些颗粒结合态铝、溶胶态铝已在分析前去除, 故样品中 Al_c 形态的含

3.3.1 源水、自来水、铝锅煮沸水系列水样中铝形态的变化 类似乐安江、白洋淀的地表水体经常用作工业及生活用水的水源水,而源水的水质(包括铝的含量及形态分布)对于水处理过程,尤其是凝聚絮凝效率具有直接影响,而且与出水中残余铝的浓度也有关系. 尽管铝壶煮沸水问题已有许多报道,但针对从源水、自来水直至铝锅、不锈钢锅煮沸水的序列样品以及煮沸过程对水体中铝的形态组成及分布的前后变化却很少有所探讨. 本实验中水源水、自来水、铝锅煮沸水三种系列水样的分析结果参见图 3. 图中数据表明源水中铝的含量相当低,由于自来水厂使用铝盐净水剂进行絮凝沉降处理而导致进入输送管网的自来水中残余总铝及聚合态铝含量均有所增加,但其中单体铝占有比例较低. 相比之下,自来水经铝锅煮沸后,不仅铝的总含量较煮沸前提高许多,而且溶解单体铝组分占据总量的 90% 以上. 为检测铝制器皿在自来水煮沸过程中铝的溶出释放作用,采用不锈钢锅进行同样处理作为对比. 结果表明,蒸馏水样和自来水样经不锈钢锅煮沸 5 min 后,总铝含量均没有增加,只是其中单体铝的比例明显升高,由此表明铝锅煮沸水中总量铝的增加主要源自铝制器皿本身在水样煮沸加工过程中的溶出释放作用,而煮沸过程则对水中铝的形态分布及转化具有重要影响. 除去原有的少量单体铝外,水样中高含量溶解单体铝绝大部分来自煮沸过程中铝锅内铝的溶出释放,以及相当比例的颗粒结合态铝和聚合结合态铝因煮沸而发生的解离作用. 据此,从反映饮用水处理整体过程的该序列水样看,虽然使用铝盐絮凝剂的水厂自来水中具有一定含量的残余铝,但其中具有高生化活性的单体形态铝所占比例则很低,问题的关键在于使用铝锅等铝制器皿进行二次加工过程(如煮沸)所造成的影响.

3.3.2 铝锅煮沸过程对水中铝的含量及形态变化的影响 自来水用铝锅煮沸——这一日常生活中最常见的饮用水加工过程对水中铝的含量及形态变化的影响参见图 4.

4. 如图所示,自来水在铝锅煮沸后总铝含量及溶解单体铝含量均有明显增加,而且煮沸前后其形态分布的变化较大:煮沸后单体铝占总铝量的比例高达 90% 以上,而颗粒结合态和聚合结合态

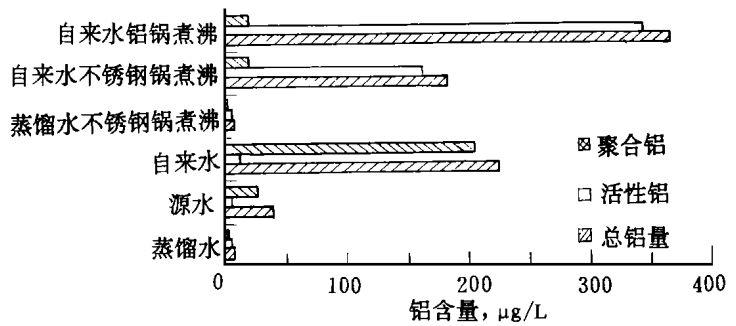


图 3 自来水及煮沸水中残余铝含量及形态的变化趋势

Fig. 3 Concentrations and fractions of residual Al in potable water and boiled water using aluminum pot and stainless steel pot

铝含量与煮沸前相比则急剧下降,这一结果表明,使用铝锅煮沸水可能造成显著的铝溶出释放效应,并且对原有水中铝的化学形态分布平衡具有较大的破坏作用.

大量的医学及病理学实验显示,存在于饮用水、食物及药品中的微量铝有可能进入中枢神经组织内部,并随时间逐渐富集积累,进而对神经元造成伤害^[18, 19]. 统计结果表明在过去七十年期间,世界范围内早老性痴呆症的发病率普遍上升^[20]. 由于饮用水中易被生物体同化吸收的溶解态铝含量较其它摄入来源为多,因而更加受到公众关注. 目前,虽然铝与早老性痴呆症(AD)的关系存在一些争论和有待澄清的模糊之处,但新近的医学、毒理学的模拟实验结果表明铝仍很可能同人体一些神经、泌尿系统的疾病有关联^[20, 21]. 欧美一些发达国家先

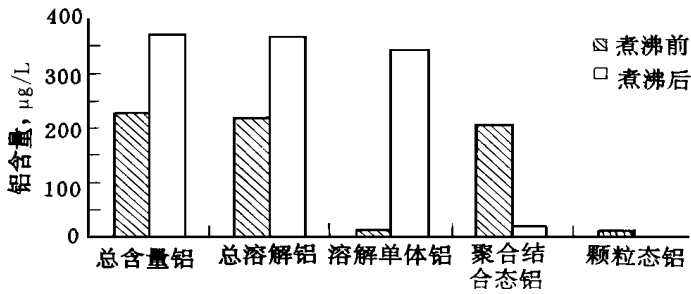


图 4 铝锅煮沸对自来水中残余铝含量及形态变化的影响

Fig. 4 Effects of aluminum pot on concentrations and fractions of residual Al in tap water

期制定的饮用水中残余铝含量范围大致为 50 至 $200 \mu\text{g/L}$ 左右 (世界卫生组织 WHO 的规范准则为 $200 \mu\text{g/L}$), 澳大利亚甚至已明确表示将不再使用铝盐净水剂作为饮用水净化处理的药剂, 而我国尚未正式颁布统一标准. 尤其值得重视的是我国居民在日常生活中大量使用铝制器皿、广泛接触富含铝的加工试剂, 这不仅导致居

民饮食中铝的含量较高, 而且其中具有生化活性的单体铝亦占有相当比例^[4, 22], 加之体内生物转化和慢性积累等诸多因素的协同效应, 极有可能对人体健康构成各种直接和潜在的危害. 然而, 目前对于铝制器皿、含铝试剂在使用过程中导致显著的铝溶出释放以及铝化学形态分布的变化却没有引起人们足够的关注. 因此, 迫切需要深入开展下述两方面的细致研究: 一方面是水处理厂的各个技术单元对出水中残余铝含量及形态分布的影响和作用, 积极研制开发新型水处理药剂, 改进工艺流程以降低残余铝含量^[23], 强化科学管理和规范操作技术; 另一方面应加强对使用铝制器皿及各类富含铝的加工试剂进行生态效应评价, 并制定相应的对策.

4 结论

(1) 乐安江沿程水样中, 位于上游酸碱废矿水排放点附近的沽口、洎水河一带水体中铝的总量较高, 而沽口、中洲及戴村水样中溶解态铝占有相当的比例. 其中沽口处水样由于 pH 值很低, 导致其中总溶解铝及单体态铝的浓度远远高于其它样点, 而中下游地段如蔡家湾、黄龙庙水样中铝的含量则逐渐降低, 并以颗粒结合态及无机结合态铝为主. 另外, 乐安江河流中有机物含量非常低, 因而高分子有机络合态铝的含量几乎检测不出. 比较而言, 沿程水样中颗粒结合态铝的含量与水体浊度表现出较明显的相关关系.

(2) 通过对源水、水厂输送管网终端的水龙头出水、铝锅煮沸水等系列水样的分析, 结果表明: 采用铝盐作为净水剂的水厂对源水进行净化处理后, 出水中仍存在部分残余铝, 但其中生化活性较高的单体形态所占比例较低; 而使用铝制器皿煮沸水的过程不仅会导致相当明显的铝溶出释放作用, 并且对水中铝的形态转化具有强烈影响. 水中原有的大部分颗粒结合态铝、聚合结合态铝在煮沸过程中会发生解离, 进而转化为具有生物活性的单体形态, 应当引起重视.

(3) 白洋淀地区的水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 望亭、大桥和王家寨三处水样中具有明显的聚合、结合形态铝分布, 尤其是望亭水样中聚合、结合态铝 Al_b 含量占总铝量的一半以上, 而其它三处样点的铝含量因 pH 值的变化则以单体铝形态 Al_m 为主.

感谢: 山西大学环境科学系秦巧燕、赵春禄参加部分实验测试工作.

参 考 文 献

- 1 Van Benschoten J E, Edzwald J K. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. *Water Res*, 1990, 24(12): 1519
- 2 Nilsson R, Hahn H H, Klute R (eds). *Chemical Water and Wastewater Treatment*. New York: Springer-Verlag Press, 1990 399
- 3 Sollars C *et al.* Aluminum in European drinking water. *Environ Technol*, 1989, 10 131
- 4 Mei L, Yao T. Aluminum contamination of food from using aluminumware. *Intern J Environ Anal Chem*, 1993, 50 1
- 5 Driscoll C T *et al.* Effects of aluminum speciation on fish in dilute acidified waters. *Nature*, 1980, 284(13): 161
- 6 Wilkinson K J, Campbell P G C. Aluminum bioconcentration at the gill surface of juvenile Atlantic salmon in acidic media. *Environ Toxicology and Chemistry*, 1993, 12 2083
- 7 Parent L, Campbell P G C. Aluminum bioavailability to the green alga *Chlorella pyrenoidosa* in acidic synthetic water. *Environ Toxicology and Chemistry*, 1994, 13(4): 587
- 8 Schann J R, Bersch P M. Differential cultivar response to polynuclear hydroxo-aluminum complexes. *Soil Sci Soc Am J*, 1993, 57 116
- 9 Driscoll C T, Schecher W D. The chemistry of aluminum in the environment. *Environment Geochemistry & Health, Environ Geochem & Health*, 1990, 12 28
- 10 Fairman B, Sanz-Medel A. Improved determination of aluminum species in waters using FIA separation/fluorimetric detection techniques. *Int J Environ Anal Chem*, 1993, 50 161
- 11 Van Benschoten J E, Edzwald J K. Measuring aluminum during water treatment: methodology and application. *J Am Water Works Assoc*, 1990, May: 71
- 12 冯 利等. 铝的水解聚合形态分析方法研究. *环境化学*, 1993, 12(5): 373
- 13 Seip H M *et al.* Aluminum speciation: comparison of two spectrophotometric analytical methods and observed concentrations in some acidic aquatic system in Southern Norway. *Water Air and Soil Pollu.*, 1984, 23 81
- 14 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编水和废水监测方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989 99
- 15 Tipping E *et al.* Adsorption of aluminum by stream particulates. *Environ Pollut*, 1989, 57 85
- 16 栾兆坤等. 聚合铝溶液中水解聚合形态分布规律定量模拟研究. *环境科学学报*, 1995, 15(1): 39
- 17 Tipping E, Backes C A. Organic complexation of Al in acid waters: model-testing by titration of a stream water sample. *Water Res*, 1988, 22(5): 593
- 18 Gitelman H J, Dekker M. *Aluminum and Health: A Review*. New York: Lewis publisher 1989 35
- 19 Harrington C *et al.* Alzheimer's disease-like changes in tau protein processing: association with aluminum accumulation in brains of renal dialysis patients. *The Lancet*, 1994, 343 993
- 20 Walton J *et al.* Uptake of trace aluminum into the brain from drinking water. *Neurotoxicol*, 1995, 16(1): 187
- 21 DeVoto E, Yokel R A. The biological speciation and toxicokinetics of aluminum. *Environ Health Pers*, 1994, 102(11): 940
- 22 陈烨璞等. 常见饮料中痕量铝的分量光度法研究. *分析化学*, 1993, 21(3): 319
- 23 Qureshi N, Malmberg R H. Reducing aluminum residuals in finished water. *Reducing aluminum residuals in finished water. J Am Water Works Assoc*, 1985, Oct 101

1995-08-10收到

CONCENTRATIONS AND FRACTIONATION OF ALUMINUM IN NATURAL AND DRINKING WATER SAMPLES

Liu Wenxin, Luan Zhaokun, Li Lili, Tang Hongxiao

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

ABSTRACT Three kinds of water samples were selected to be analyzed for their concentrations and fractions of aluminum including samples collected from Le'an River in Jiangxi Province, Baiyangdian Lake, tap water and boiled water using aluminum pot. The fractionation of aluminum along Le'an River was remarkably affected by waste water discharged from Dexing Copper Mine. In Baiyangdian Lake, polymeric and complexed aluminum fractions were identified in some samples. Moreover, there was still some residual aluminum in tap water. After boiled with aluminum pot, not only the amount of total aluminum raised, but also the concentration and proportion of active monomeric aluminum fraction increased significantly.

Keywords aluminum, fractionation, polycatechol violet, ferron, timed spectrophotometry, water, tap water.