

## 净水技术前沿与热点综述

周振, 马文, 方小军, 等. 砷、氟污染地下水净化技术进展[J]. 净水技术, 2021, 40(10): 7-19.

ZHOU Z, MA W, FANG X J, et al. Advances in purification technology for groundwater polluted by arsenic and fluorine [J]. Water Purification Technology, 2021, 40(10): 7-19.



扫我试试?

## 砷、氟污染地下水净化技术进展

周振<sup>1</sup>, 马文<sup>1</sup>, 方小军<sup>1</sup>, 张统<sup>1\*</sup>, 于亚琴<sup>2,3</sup>, 姚吉伦<sup>4,\*</sup>

(1. 北京特种工程设计研究院航天低温推进剂技术国家重点实验室, 北京 100028; 2. 中国计量科学研究院环境计量中心, 北京 100029; 3. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085; 4. 陆军勤务学院国家救灾应急装备工程技术研究中心, 重庆 401311)

**摘要** 砷、氟污染水体及其共存问题是环境领域的热点问题, 长期暴露其中对公众的身体健康存在巨大威胁。文章梳理了砷、氟污染物的来源, 及砷、氟污染水体的分布与危害, 并按吸附、离子交换、反渗透、电絮凝、膜法等分析了用于砷、氟处理的各种技术手段的利弊, 以期为后续水体中砷、氟污染物的高效去除提供参考。

**关键词** 砷氟共存 地下水 吸附 电絮凝 高效去除

中图分类号: TU992; X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2021)10-0007-13

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.10.002

### Advances in Purification Technology for Groundwater Polluted by Arsenic and Fluorine

ZHOU Zhen<sup>1</sup>, MA Wen<sup>1</sup>, FANG Xiaojun<sup>1</sup>, ZHANG Tong<sup>1\*</sup>, YU Yaqin<sup>2,3</sup>, YAO Jilun<sup>4,\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Technologies in Space Cryogenic Propellants, Beijing Special Engineering Design and Research Institute, Beijing 100028, China;

2. Center for Environmental Metrology, National Institute of Metrology, Beijing 100029, China;

3. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

4. Engineering and Technological Research Center of National Disaster Relief Equipment, Army Logistics University, Chongqing, 401311, China)

**Abstract** Up to now, arsenic (As) and/or fluorine (F) polluted water has been documented and caught the attention by many influential environmentalists. Water bodies that contain As and/or F exist serious public health risks. Herein, source, distribution, and detriment of As and F are summarized in detail. Advantage and disadvantage of relevant water purification techniques containing adsorption, ion exchange, reverse osmosis, electrocoagulation, membrane process, and so forth, are discussed. This paper provides information on As and F elimination and may shed light on the deeper understanding of the highly efficient removal solutions.

**Keywords** coexistence of As and F groundwater adsorption electrocoagulation efficient removal

[收稿日期] 2020-07-17

[基金项目] 国家重点研发计划(2017YFC0806305); 水体污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07312-001)

[作者简介] 周振(1990—), 男, 博士, 研究方向为污染物微界面过程、水处理技术与装备, E-mail: zhouzhen168@foxmail.com。

[通信作者] 张统(1963—), 男, 研究员, 研究方向为水污染治理技术与装备, E-mail: 1164177746@qq.com。

姚吉伦(1966—), 男, 高级工程师, 研究方向为水处理技术与装备, E-mail: yjlun305@126.com。

## 1 地下水砷、氟污染

世界上约 80% 的传染病是通过饮用水传播的<sup>[1-2]</sup>, 全球超过 50% 的人口使用地下水作为水源水<sup>[3]</sup>。世界卫生组织将砷列为对公众健康影响最大的 10 类化学元素之一<sup>[4]</sup>。为减少介水疾病的发生率, 同时使水适宜人类使用, 去除水中的病原微生物、粪便、悬浮颗粒、藻类、有机物和有毒化学品迫在眉睫。

在上述污染物中, 砷和氟由于会引发严重疾病, 其去除显得尤为重要。地下水砷、氟污染严重影响我国人民的身体健康, 尤其威胁农村居民的饮用水安全<sup>[5-6]</sup>。国家标准委和卫生部联合发布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 中, 明确规定了砷和氟的质量浓度应分别小于 0.01 mg/L 和 1 mg/L。截至 2014 年, 我国约有 8 600 万人处于高氟区, 289 万农村人口饮用高砷水, 且砷、氟复合污染现象突出, 高浓度砷、氟水共存和砷、氟联合中毒的现象在内蒙古自治区、新疆维吾尔自治区、贵州省、陕西省、山西省、青海省等地都有报道<sup>[5, 7-11]</sup>。长期饮用高砷、氟水, 可导致氟斑牙、骨变形及多种内脏器官癌变等<sup>[12-14]</sup>, 危害居民身体健康。

砷在地壳中的丰度排第 20 位, 在海水中排第 14 位, 人体中排第 12 位。自公元 1250 年 Albertus Magnus 首次分离出砷以来, 砷一直是争论的焦点<sup>[15]</sup>。其存在形式为有机砷和无机砷, 常见的无机砷包括 As(III)、As(V) 和 H<sub>3</sub>As, 其中 As(III) 是一种硬酸, 易与氧、氮化物络合; As(V) 则是一种软酸, 常与硫化物配位。常见的有机砷是一甲基砷 (MMA) 和二甲基砷 (DMA), 如图 1 所示。

如图 2 所示, 砷主要通过氧化风化、地球化学反应和人类活动进入地下水。随着人类活动的加剧,

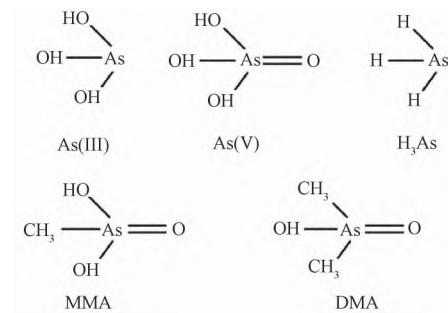


图 1 常见砷化合物结构

Fig. 1 Structure of Common Arsenic Compounds

通过制造玻璃、金属、半导体、农药和开采矿藏等产生的液体污染物逐步增加。

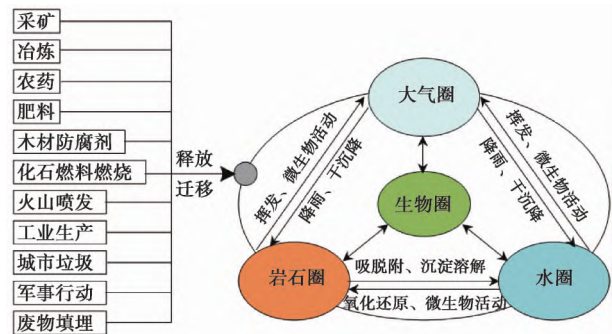


图 2 自然界砷循环

Fig. 2 Arsenic Circulation in Nature

饮用水中的砷污染是全球环境领域关注的热点和难点。全球至少 70 个国家, 超过 1.4 亿人口受到自然条件下的地下水和地表水砷污染<sup>[3]</sup>。图 3 为全球地下水砷超标分布<sup>[16]</sup>。美国、中国、智利、孟加拉国、埃及、柬埔寨、墨西哥、阿根廷、加拿大、新西兰、波兰、日本、印度、匈牙利等均有地下水高浓度砷的报道<sup>[3, 17-19]</sup>, 印度、尼泊尔、孟加拉国、台湾省等国家与地区的地下水中砷含量达到数千 mg/L<sup>[20]</sup>。2010 年, Fendorf 等<sup>[21]</sup>在 Science 上发表文章称, 经

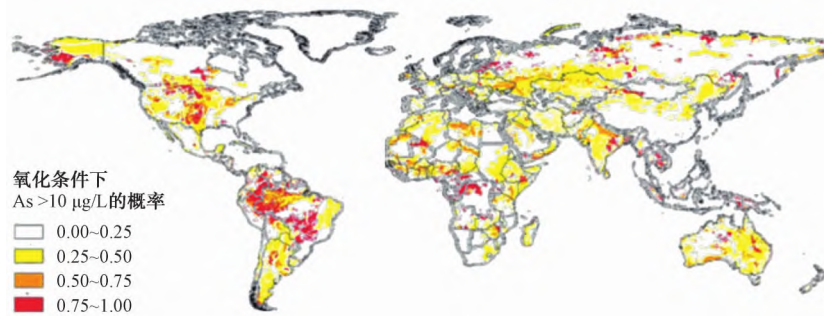


图 3 世界范围地下水砷超标分布<sup>[16]</sup>

Fig. 3 Distribution of Overproof As in Groundwater Worldwide<sup>[16]</sup>

过近 20 年的研究,目前全世界仍有超过一亿人饮用高砷地下水。究其原因,正如 Reich<sup>[22]</sup> 在 2011 年的 Nature 文章中强调,是对砷在环境介质界面上的微观作用机理认识不够系统深入,并且缺乏科学可行的除砷技术。

Rodriguez 等<sup>[23]</sup> 在 2013 年于 Science 发表的文章估算,我国 1.96 亿人口受高砷地下水影响,且上百万口井水水质亟待测试。依据砷暴露源的差异,我国地方性慢性砷中毒可以划分为 3 类<sup>[24]</sup>。第 1 类是高砷饮用水导致的砷中毒,如新疆维吾尔自治区、内蒙古自治区、山西省、台湾省等。这些地区的人群大多饮用井深超过 20 m 的泵井水,其砷质量浓度为 0.15~2.0 mg/L。第 2 类是燃煤致砷中毒,典型的是贵州省,人们采用高砷煤作为燃料,取暖、做饭、烘干粮食,砷途经消化道、皮肤和呼吸道进入人

体。第 3 类是工业暴露,主要是炼铜场和砷矿场,如云南省某座锡矿厂的工人由于职业原因,其癌症发生率是对照组的 82 倍。

数据报道,全球氟污染范围约占 1/3<sup>[25]</sup>。保守估计,由于饮用水中氟超标,全球超过 35 个国家、约 2 亿人口受到氟中毒的威胁<sup>[26-27]</sup>。2008 年,瑞士地球化学家联合统计学家标定了全球范围内自然环境中的砷、氟现状<sup>[28]</sup>。通过采集全球范围内各种岩石、断层区、地形学、降水、气候、土壤酸碱度和其他相关特征中蕴含的信息,结合数据库中约 20 000 个地下水砷浓度数据,借助地理信息系统 (geographic information system, GIS) 获得了全球范围内砷、氟的分布。为获得相应污染物的浓度,研究者采用了神经网络中的逐步回归和模糊算法,并通过已有数据验证了模型的精确性,结果如图 4 所示。

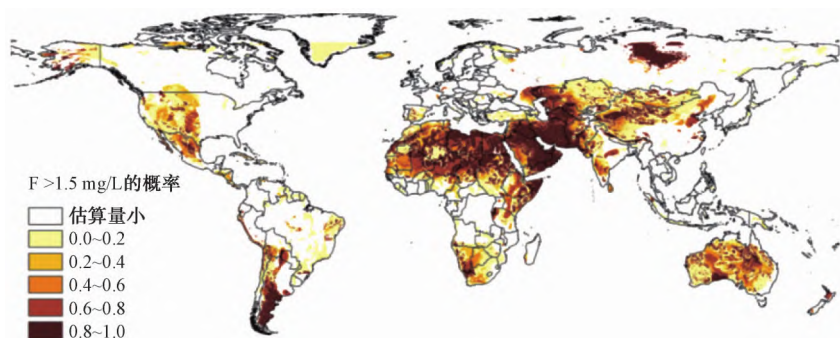


图 4 世界范围地下水氟超标分布 (WHO 标准为 1.5 mg/L)<sup>[29]</sup>

Fig. 4 Distribution of Overproof F in Groundwater Worldwide (WHO Criteria 1.5 mg/L)<sup>[29]</sup>

## 2 地下水砷、氟共污染

全球范围内还存在砷、氟共存的问题。中国、美国、阿根廷、智利、墨西哥、巴基斯坦、孟加拉国、印度、尼泊尔、蒙古等国均存在地下水中砷、氟共污染报道<sup>[1, 25, 28, 30-53]</sup>。表 1 汇总了部分砷、氟共超标的水体。

Wen 等<sup>[61]</sup> 在汇总前人的数据后,绘制了我国的砷、氟污染地区分布。由图 5 可知,我国氟超标地下水主要分布于北方,且除连片氟污染区域外,还存在大量  $F > 5$  mg/L 的高氟点污染区域。

对砷、氟共存地下水区域的环境分析显示,砷、氟两者存在正相关性,墨西哥北部<sup>[62]</sup>、阿根廷查科省<sup>[63]</sup>、巴基斯坦旁遮普省<sup>[40]</sup>、新疆维吾尔自治区塔里木盆地<sup>[64]</sup> 的砷、氟超标地下水均显现出这一特征。

砷、氟超标水体中,砷、氟的浓度与 TDS<sup>[55]</sup>、 $Na^+$  浓度<sup>[34]</sup>、碱度<sup>[40]</sup>、pH<sup>[64]</sup> 呈正相关,而与  $Ca^{2+}$ 、

$Mg^{2+}$ <sup>[34, 40, 64]</sup> 的浓度呈现负相关。此外,砷、氟超标地下水多为  $NaHCO_3$  水体,黑曜石的溶解是游离态砷、氟的重要来源,而低渗透性、低液压梯度、低水循环速率的黄土更适宜砷、氟的迁移<sup>[34]</sup>。

关于砷、氟共存的毒理研究,现今的研究较为有限<sup>[65]</sup>,目前仅有的几篇论文也各执一词。如, Jia 等<sup>[66]</sup> 研究了砷、氟共暴露条件下小鼠的骨保护素基因表达,发现砷、氟具有协同效应。戴研平等<sup>[10]</sup> 研究砷、氟对大鼠睾丸组织的影响,发现砷、氟间能产生协同效应,诱发大鼠睾丸细胞凋亡。Zeng 等<sup>[67]</sup> 通过人口调查,发现砷的参与能间接促进氟诱发骨中毒的 mRNA 表达水平。随后, Zeng 等<sup>[65]</sup> 调查了我国贵州省砷、氟共暴露区域人群的肾功能,发现砷、氟能引起肾小球与肾小管的损伤,但砷、氟两者间呈现拮抗效应。Guo 等<sup>[14]</sup> 研究了妊娠期小鼠暴露于单独砷、氟或共存砷、氟环境下对后代小鼠肾脏的影

表 1 砷、氟共存水体的前期报道  
Tab. 1 Previous Publications for Coexistence of As and F

序号	区域	As/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	F/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	来源
1	Laguna El Cuervo 墨西哥	117	4.5	[36]
2	奇瓦瓦州 墨西哥	435	11.8	[37]
3	Meoqui City 墨西哥	134	5.9	[38]
4	埃莫西约市 墨西哥	117	7.4	[54]
5	伊斯塔潘德拉萨尔市 墨西哥	300~1 740	1.5~1.6	[55]
6	Juventino Rosas 墨西哥	17~45	1.1~3.0	[55]
7	莫雷洛斯州 墨西哥	10~29	1.0~1.5	[56]
8	旁遮普省 巴基斯坦	227	7.0	[39]
9	Waran Piran Wala 巴基斯坦	33~677	2.1~11.0	[33]
10	Kalalnwala 巴基斯坦	23~2 400	2.7~22.8	[33]
11	Jallah Jeem 巴基斯坦	310.2	8.7	[40]
12	塔帕卡县 巴基斯坦	257~3 680	13.8~42.5	[41]
13	圣易西铎市 美国	230	5.2	[42]
14	蒙大拿州麦迪逊河 美国	41~100	1.5~2.5	[43]
15	怀俄明州火洞河 美国	250	7.6	[57]
16	麦迪逊河上游 美国	1 700	22.0	[57]
17	拉潘帕省 阿根廷	4 800	28.4	[44]
18	布宜诺斯艾利斯省 阿根廷	114	3.2	[1]
19	S. Córdoba 阿根廷	50~300	1.4~6.8	[45]
20	卡比昂隆县 印度	45	3.0	[25]
21	恰蒂斯加尔邦 印度	512	6.3	[46~47]
22	印度	130	5.0	[48]
23	山西省 中国	286	2.4	[49]
24	大同盆地 中国	367	1.8	[58]
25	内蒙古自治区 中国	388	2.3	[49]
26	内蒙古自治区 中国	1 100	1.6	[50]
27	内蒙古自治区 中国	1 480	1.6	[51]
28	内蒙古自治区 中国	504	1.9	[51]
29	运城盆地 中国	4 870	2.3	[52]
30	山西省 中国	1 420	2.0	[30]
31	大武口区 中国	22	2.2	[59]
32	Hachoubaru 日本	3 230	3.8	[53]
33	Kamado-Jigoku 日本	1 360	1.3	[53]
34	Al-Fadhley 沙特阿拉伯	250	2.1	[60]
35	Evangelina 林波波省 南非	24	6.5	[56]



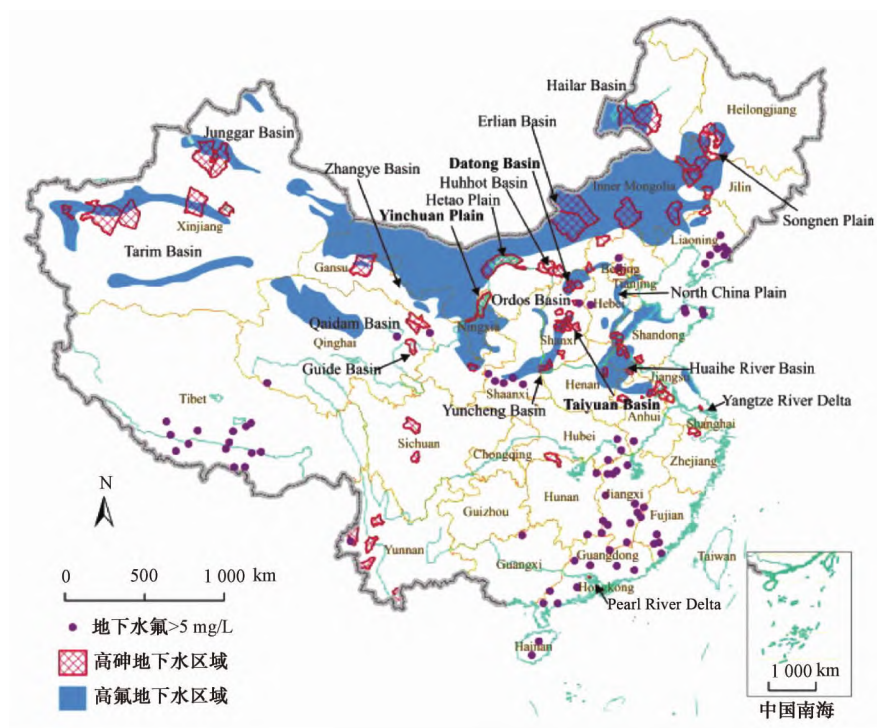


图5 我国地下水砷、氟超标区域<sup>[61]</sup>

Fig. 5 Overproportion Area of As and F in Groundwater at Home<sup>[61]</sup>

响 结果显示, 砷、氟单独作用时, 氟的毒性更强; 共存环境下砷、氟之间产生拮抗作用。以上看似矛盾的研究结论说明, 砷、氟间的相互作用机制复杂, 需要更多毒理学研究。

### 3 地下水除砷、氟技术概况

#### 3.1 地下水除砷技术

饮用水中的砷只能通过相转换去除, 如将溶解态的砷转化为固态砷<sup>[20]</sup>。常用的方法有吸附、离子交换、反渗透、超滤、共沉淀-吸附、絮凝-过滤、石灰软化、生物法、电絮凝等<sup>[20, 68-69]</sup>。

##### 3.1.1 氧化

自然水体中的 As(III) 通常呈中性分子, 而 As(V) 则荷负电 (pH 值 = 4~11), 带电条件下的砷更容易被去除。虽然单独的氧化不能去除砷, 但可以通过价态转换降低 As(III) 的毒性。因此, 絮凝、吸附、离子交换等除砷技术多需要预先将 As(III) 氧化为 As(V)<sup>[70]</sup>。

常用的氧化剂有氧气、O<sub>3</sub>、氯气、次氯酸盐、高锰酸盐、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等。其中, O<sub>3</sub>、氯气和高锰酸盐氧化 As(III) 的效果高于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和次氯酸盐<sup>[71]</sup>。氯气是一种反应迅速且有效的氧化剂, 但其与水体中的有

机物作用可能带来的有毒副产物不能忽视。对于氧化 As(III) 而言, O<sub>3</sub> 是一种更可取的氧化剂, 但造价较高, 生产设备复杂。高锰酸盐在发展中国家使用更为广泛, 具有较长的储存期、易于获得、氧化效果好的优势, 兼有抑菌效果, 但需要考虑 Mn 泄露的问题<sup>[70]</sup>。

##### 3.1.2 混凝/过滤

混凝法除砷是一种较为古老的方法, 使用阳离子型絮凝剂中和带负电的含砷胶体, 使其团聚形成大尺寸的颗粒, 通过自沉或过滤分离, 该方法还能顺带去除水中的悬浮杂质和有毒物质, 提高水质。

根据采用的不同阳离子, 可以分为铁基絮凝剂和铝基絮凝剂。铝矾、氯化铁和硫酸铁等能有效用于地下水砷污染治理。絮凝剂投加到水中后搅拌均匀, 生成微小的絮体, 并自聚成易于沉淀的大絮体, 由于静电作用, 砷挂附于絮体上。为实现砷的最大化去除, 有必要将中性的 As(III) 预氧化为电负性的 As(V)。絮凝过程砷的去除机理有 3 种<sup>[72]</sup>: (1) 沉淀, 砷与铝离子、铁离子作用形成 AlAsO<sub>4</sub>、FeAsO<sub>4</sub> 等难溶解化合物, 随后沉淀分离; (2) 共沉淀, 溶解态的砷被新生态的金属氢氧化物包裹; (3) 吸附, 荷负

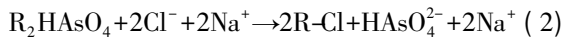
电的砷通过静电力与外表面荷正电的金属氢氧化物结合。

由于质量更大、适用 pH 范围更广,铁基絮凝剂的絮凝效果优于铝基絮凝剂,铁基絮凝剂凭借其价廉高效在发展中国家广泛应用<sup>[73]</sup>。但絮凝法将产生大量的含砷污泥,使处理设备体积大且易于出现二次污染问题。

### 3.1.3 离子交换

离子交换树脂通常用于去除水体中过量的阴阳离子,利用离子交换剂上所带的可交换离子与溶液中相同电性的离子进行交换反应,达到污染物分离的目的。离子交换法的核心为离子交换剂,按照材料的不同可以划分为无机(如沸石)和有机(离子交换树脂)两类。

离子交换树脂与砷的交换过程和再生过程如式(1)~式(2)。



通常,离子交换树脂由交联高分子聚合物和荷电官能团通过共价键结合,依据其官能团的类型,分为强碱型[如季铵基,  $-N^+(CH_3)_3$ ]、弱碱型[如叔胺基,  $-N(CH_3)_2$ ]、强酸型(如磺酸基,  $-SO_3^-$ )、弱酸型(如羧酸基,  $-COO^-$ ) 4 种。中性的 As(III) 不能通过离子交换法去除<sup>[70]</sup>,所以需要预氧化步骤。实际应用中其他阴离子将与砷酸根离子竞争交换位点,降低砷交换容量。

### 3.1.4 膜法

膜法可以选择性地让某类分子通过,依照其驱动力的大小可以划分为低压膜和高压膜。纳滤、反渗透等高压膜系统运行压力在 0.5~1.7 MPa,可有效去除地下水中的细菌、有机物、盐类、砷等重金属,As(III) 去除率达 60%~90%,As(V) 去除率高于 95%<sup>[74]</sup>。以微滤和超滤为代表的低压膜系统通常运行压力为 0.07~0.2 MPa,孔径较大,难以去除地下水中溶解态的砷,所以常常需要与絮凝等预处理技术结合。膜法除砷的优势:(1) 受溶液酸碱度的影响不显著;(2) 除砷的同时,把溶液中的其他有害物质降到极低水平。其劣势主要体现为:(1) 膜成本造价高;(2) 将有益于人体的微量元素也一并去除。

### 3.1.5 生物法

As(III) 与 As(V) 的相互转化通过氧化还原作

用进行,在砷的地球化学循环中,微生物起着重要作用。砷还原菌和砷呼吸菌能将 As(V) 作为最终的电子受体,还原为 As(III)。但 As(III) 难以有效去除,还有些细菌能将 As(III) 氧化为 As(V),其中,铁和锰对于砷的微生物氧化至关重要,故称这部分细菌为铁、锰氧化菌。值得注意的是,有些微生物能分泌砷甲基化酶,使无机态的砷向有机态转化,实现降毒的效果<sup>[75]</sup>。有些植物对于砷的吸收、富集能力强,也被用于除砷,如蜈蚣草。总之,生物法经济有效且环境友好,但处理时间长,占地面积大。

### 3.1.6 电絮凝

电絮凝又称作电凝聚、电混凝,是在外加电场的作用下,促使可溶性金属阳极氧化溶解,产生大量金属阳离子,与此同时,阴极板附近的氢离子还原,生成大量  $OH^-$ 。当阳极溶解的金属离子和阴极产生的  $OH^-$  接触时,反应形成的产物将吸附团聚水中的污染物质,以此实现水中砷的去除。电絮凝设备简单、结构紧凑、占地小、操作维修便利、二次污泥产量少。

电絮凝的净水机理包括絮凝、气浮和氧化还原(图 6)<sup>[76]</sup>。絮凝除砷的原理与化学絮凝类似,均通过电性中和、网捕卷扫和吸附架桥作用,但电絮凝产生的新生态氢氧化物活性、比表面积和后续形成絮体的沉降性能均更为优异;气浮阴极与阳极表面在通电条件下分别产生氧气和氢气,新生态的气泡尺寸小、比表面积大、与絮体接触充分,有利于上浮去除结构疏松、密度较小的絮体;另外,水体中的砷与阳极表面接触时,会发生直接氧化反应,或通过溶液中的自由基、活性氧、次氯酸和  $H_2O_2$  等中间氧化剂发生间接氧化,实现砷价态的提升,降低毒性。限制其应用的方面有极板易钝化,降低电流效率,且电能消耗较大。

### 3.1.7 吸附

吸附法步骤简单、无污泥产生、可再生重复利用,但去除率受溶液酸碱度的影响,同时易受共存离子的干扰。常用的吸附材料有活性氧化铝、活性炭。

活性氧化铝是一种颗粒状物质,具有较大的比表面积和丰富的吸附点位,被美国环保署推荐为最适合除砷的材料之一。活性氧化铝吸附机理类似于弱碱型离子交换树脂,但吸附速率却不及树脂。在 pH 值为 6~8 的条件下,活性氧化铝表面荷正电,故该 pH 范围最适于除砷。活性氧化铝吸附法的优势

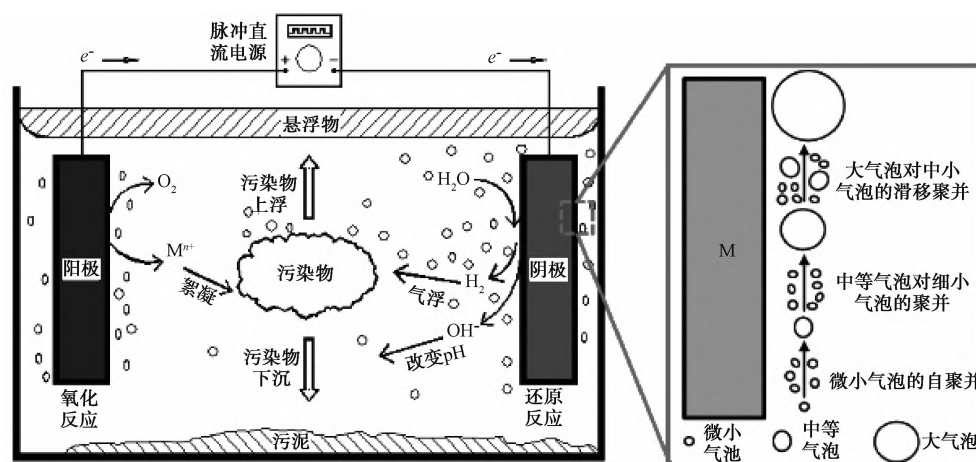


图 6 电絮凝净水机理<sup>[76]</sup>

Fig. 6 Water Purification Mechanism of Electrocoagulation<sup>[76]</sup>

为: (1) 不需要添加其他化学药剂; (2) 滤柱更换或再生前可用数月; (3) 装置简便, 适于家庭和社区级供水; (4) 可顺带去除水中的其他污染物。缺点在于: (1) 操作运行 pH 区间较窄; (2) 空床接触时间较长; (3) 吸附剂再生较为困难。

Mohanty<sup>[70]</sup> 报道, 活性炭吸附硝酸盐的性能优于亚硝酸盐, 而铁掺杂的活性炭去除硝酸盐的性能更为优异, 一方面是氢氧化铁增加了吸附剂的比表面积, 另一方面减少了活性炭的堵孔风险。

颗粒氢氧化铁也是一种被广泛研究的地下水除砷材料, 其最大的问题是地下水中高浓度铁离子易于堵塞滤床, 缩短材料寿命。

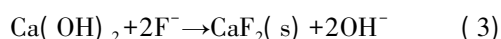
TiO<sub>2</sub> 作为一种吸附剂也受到了关注<sup>[77-79]</sup>, 如将纳米 TiO<sub>2</sub> 吸附剂团球成粒, 用于山西省高碑地下水处理, 取得了满意的效果<sup>[80-81]</sup>。

### 3.2 地下水除氟技术

地下水除氟技术可分为混凝、离子交换、膜技术、电化学、吸附等。

#### 3.2.1 化学沉淀/絮凝

化学沉淀/絮凝法是将石灰和铝盐依次加入氟污染水体中, 随后通过絮凝、沉淀或过滤去除。第一步为 F<sup>-</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 形成 CaF<sub>2</sub> 不溶沉淀 [式 (3)] , 第二步为铝加入充当絮凝剂, 加速不溶物 CaF<sub>2</sub> 的团聚、分离。铝盐的投加量通常为石灰的 20 倍左右<sup>[3]</sup>。



该方法发展受限的原因是: (1) 污泥量大, 需要的处理设备占地面积大; (2) 现阶段除氟用絮凝剂

主要为铝盐类, 因为该类絮凝剂能在近中性环境下 (pH 值为 6~8) 实现 50%~90% 的除氟率, 而铁盐类絮凝剂在该酸碱环境中除氟率仅有 10%~30%, 只有通过提高 pH 值 (>9) 实现效率的提升, 但氟污染地下水的 pH 值常为 7.6~8.6<sup>[13, 27, 82-83]</sup>, 因此, 出水仍需要酸中和, 工艺较为复杂<sup>[84]</sup>。故铝盐类絮凝剂为主流除氟絮凝剂, 但出水中残留的铝较高 (>0.2 mg/L), 易造成健康危害。

#### 3.2.2 离子交换

离子交换主要使用锯屑、磺化烟煤、离子交换树脂等除氟, 阴离子交换树脂选择性欠佳, 交换能力为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>F<sup>-</sup><sup>[84]</sup>。阳离子交换树脂除氟则主要集中在金属负载的阳离子树脂交换技术, 如载 Fe、La、Ce 或 Zr 的树脂, 其去除机理主要为吸附<sup>[85]</sup>。但离子交换法成本较高、再生复杂, 主要用于工业废水处理。

#### 3.2.3 膜法

膜技术包含反渗透、纳滤、超滤、电渗析、半透膜透析<sup>[27]</sup>。对于除氟而言, 常用的有纳滤、反渗透和电渗析, 其中, 纳滤技术介于超滤和反渗透, 是低压膜系统。对于一价离子, 纳滤去除率小于 60%, 而反渗透去除率达 90%<sup>[3]</sup>。反渗透的选择性低, 几乎是在除盐的同时将氟去除。通过调节参数, 纳滤可以保留水体中必要浓度的氟。

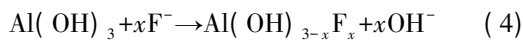
电渗析以电场为驱动力, 借助离子交换膜实现离子化合物的分离。在电流作用下, 阳离子通过带负电的阳离子交换膜向阴极移动, 阴离子通过带正电的阴离子交换膜向阳极迁移, 使相邻隔板中的离

子浓度升高或降低。

膜法除氟的主要优势体现为: (1) 去除率高; (2) 净化与消毒同步进行; (3) 不需要投加化学药剂。然而,除了膜初始投资、运行费用高外,其高去除率也常常导致在后处理中需要加入再矿化过程,补充人体必要的矿物质<sup>[85]</sup>。

### 3.2.4 电絮凝

电絮凝过程中,电流作用下能加速悬浮物和溶解物的脱稳,有效去除水体中氟。电絮凝的优势体现在: (1) 无其他杂质的加入; (2) 污泥产量小; (3) 能保留原水中的有益成分<sup>[86]</sup>。如图6所示,电絮凝主要由电化学池和阴阳电极组成,电絮凝阳极产生的原生态絮凝剂中和带负电的 $F^-$ ,形成絮体,通过沉淀或气浮去除[式(4)]。限制电絮凝除氟的因素是极板钝化和电耗量大。



### 3.2.5 吸附

吸附技术是在柱子中填充吸附剂,循环利用吸附床对污染物的吸附/解吸能力,实现主体溶液中污染物向吸附剂上的迁移、富集,或吸附剂上污染物向主体溶液的释放。吸附是最常用的除氟方法<sup>[27, 87]</sup>,常见的吸附材料包含骨炭、活性炭、活性氧化铝、活性铁矾土、离子交换树脂、粉煤灰、过磷酸钙、磷酸三

钙、黏土、合成沸石。由范德华力导致的吸附是物理吸附(physisorption),并不固定吸附在特定位点,低温条件下常占主导地位;化学吸附(chemisorption)则是吸附的分子固定于特定位置;交换吸附(exchange adsorption)则是由于静电吸引使离子富集在物质表面,如离子交换<sup>[88]</sup>。

$F^-$ 在固体颗粒上的吸附过程可分为3步<sup>[89]</sup>: (1) 传质作用下,主体溶液中的 $F^-$ 向吸附剂外表面迁移; (2)  $F^-$ 吸附于吸附剂外表面; (3) 外表面的 $F^-$ 向内部扩散并进行基团交换。 $F^-$ 作为一种硬碱,对Al、Fe和La系金属离子等硬酸的亲和性强<sup>[90]</sup>。铁基氧化物表面荷正电且具有未饱和的铁原子,对 $F^-$ 的亲合力强,其除氟能力为水铁矿>磁铁矿>针铁矿>赤铁矿<sup>[91]</sup>。活性氧化铝凭借结构稳定、运行成本低而成为除氟应用最广泛的技术之一,颗粒活性铝的比表面积可达200~300 m<sup>2</sup>/g,常以滤柱的形式使用。

吸附法面临的困境是处理时间长,且吸附效率随着再生次数的增加而降低<sup>[47]</sup>。

## 3.3 地下水砷、氟共除技术

相较于单独暴露,砷、氟共暴露对细胞中的遗传物质影响更大<sup>[92]</sup>。砷、氟共除技术除需要考虑砷、氟竞争关系影响外,本质上与砷、氟单独去除技术一样。如表2所示,砷、氟共除技术有吸附、化学絮凝、膜滤、生物法、电化学技术<sup>[47, 93]</sup>。

表2 砷、氟地下水净化技术  
 Tab. 2 Available Technology of Groundwater Treatment for Coexistence As and F

方法	原理	优点	缺点	成本
絮凝沉淀	絮凝、吸附、沉淀	操作简便、成本低	药剂投加大、占地面积大、需预先氧化亚砷、效率低、污泥处理复杂、易产生二次污染 <sup>[94]</sup>	低
吸附	物理吸附、化学吸附	成本低、效率高、操作简单	易受共存离子和溶液pH影响、处理时间长、再生后的吸附效率降低	较高
膜滤	选择性透过	效率高、pH适应性强,无需添加化学试剂,除砷、氟的同时能实现物理消毒	膜材料价格与运行能耗高、需要专业人员操作、对进水的硬度(盐度和TDS)要求较高、浓缩水处理困难、处理水需要再矿化 <sup>[95]</sup>	高
离子交换	选择性交换吸附	效率高、pH适应性强、易循环利用	成本高、易受阴离子干扰、出水氟含量高、对亚砷的去除率有限	高
电化学	氧化、絮凝、沉淀、气浮	效率高、操作简便、占地少、无需添加化学药剂、污泥产量	极板易钝化、电耗大、对设备防腐蚀要求高	高
生物法	生物吸收富集、同化作用	经济环保、能耗低	处理时间长、占地面积大、菌种培养周期长、适应性不足	高

生物法由于需要藻类、酵母、霉菌、细菌等病原性或非病原性微生物,主要用于工业废水处理而不

是饮用水处理,另外,生物法的选择性依赖于被去除的污染物,处理时间长、占地面积大、设计适应性低



是生物法的又一缺点<sup>[96-97]</sup>。而吸附过滤是当前处理地下水砷、氟污染的主流技术,尤其适用于欠发达地区的小规模处理。常用吸附材料包括活性炭、氧化铁、氧化铝以及 TiO<sub>2</sub> 等<sup>[98-100]</sup>,鱼骨炭共吸附砷、氟作为一种实用的方法也有报道<sup>[31]</sup>。

目前,铁基吸附材料被广泛应用于地下水砷污染的去,但其对氟的去除率却不理想,而活性炭和氧化铝等常用于水处理的吸附材料,虽然对砷、氟都有一定的吸附作用,但吸附容量却有限<sup>[101]</sup>。这是因为天然地下水多呈弱碱性,在此条件下,砷主要以 As(III) 的形态存在,As(III) 又以中性分子形式存在,难以被有效吸附<sup>[17,102]</sup>,且吸附材料除氟的适宜 pH 值处于 5~6,加大了砷、氟共除的难度<sup>[83,103]</sup>。目前,广泛使用的吸附材料大多难以再生回用,使用后的材料只能采用堆放填埋处理,易对环境造成二次污染,运行成本较高<sup>[17,104]</sup>。

就处理成本而言,絮凝沉淀法最具优势;吸附法由于吸附剂的再生步骤,需要消耗强酸强碱及吸附剂再生后效能的降低,增加了处理费用;膜滤法不仅膜材料成本高,且运行过程中的动力能耗也较大;离子交换法中,采用的交换树脂价格较高,且再生过程复杂,增加了处理投资;电化学处理方法的代价主要体现在为极板钝化后的高电耗;生物法的成本主要用于耐受菌种的筛选、培育。所以,构建安全、高效、代价适宜的净化手段是处理砷、氟地下水的核心。

#### 4 结论

砷、氟污染地下水在全球范围内分布广泛,我国也有典型的地下水砷、氟污染区域,分布于其上的边远农村,由于地理位置偏僻、供水规模较小、水处理技术较单一,受到砷、氟污染地下水的危害更显著。目前,可用于地下水砷、氟去除的技术包括吸附、离子交换、反渗透、电絮凝、膜法等,这些方法均有其适用范围和技术短板。为此,今后的研究应当结合边远农村地下水环境,开发适宜待处理地域的砷、氟处理装置,研制相匹配的高效砷、氟去除材料,并探究其作用机制,以期拓宽地下水砷、氟去除技术的应用前景。

#### 参考文献

[1] ESPÓSITO M E, PAOLONI J D, SEQUEIRA M E, et al. Natural contaminants in drinking waters (arsenic, boron, fluorine and vanadium) in the southern Pampean Plain,

Argentina[J]. Journal of Environmental Protection, 2011, 2(1): 97-108.

[2] XIA S J, NAN J, LIU R P, et al. Study of drinking water treatment by ultrafiltration of surface water and its application to China[J]. Desalination, 2004(1): 41-47.

[3] JADHAV S V, BRINGAS E, YADAV G D, et al. Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 162: 306-325. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.07.020.

[4] LÓPEZ-MUÑOZ M J, ARENCIBIA A, SEGURA Y, et al. Removal of As(III) from aqueous solutions through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption by TiO<sub>2</sub> and zero-valent iron[J]. Catalysis Today, 2017, 280, Part 1: 149-154. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.05.043.

[5] 张秀丽,孙海波. 氟砷联合作用对机体的损伤[J]. 中国地方病防治杂志, 2013, 28(2): 99-101.

[6] 国家卫生和计划生育委员会. 2014 中国卫生和计划生育统计年鉴[M]. 北京: 中国协和医科大学出版社, 2014.

[7] 沈照理,郭华明,徐刚,等. 地下水化学异常与地方病[J]. 自然杂志, 2010, 32(2): 83-89.

[8] 李润杰,蒋素英,贾绍凤,等. 三江源区砷氟超标人畜饮水处理技术研发[J]. 资源科学, 2012, 34(11): 2039-2044.

[9] 郭亚祺,杨洋,伍新花,等. 煅烧的水滑石同时去除水体中砷和氟[J]. 环境工程学报, 2014, 8(6): 2485-2491.

[10] 戴研平,高晓勤,马晓萍,等. 砷和氟对大鼠睾丸组织 caspase-3 和 caspase-9 表达的影响[J]. 环境与健康杂志, 2016, 33(10): 861-864, 940.

[11] 韩颖,张宏民,张永峰,等. 大同盆地地下水高砷、氟、碘分布规律与成因分析及质量区划[J]. 中国地质调查, 2017, 4(1): 57-68.

[12] SMITH A H, HOPENHAYNRICH C, BATES M N, et al. Cancer risks from arsenic in drinking water[J]. Environmental Health Perspectives, 1992, 97(1): 259-267. DOI: 10.2307/3431362.

[13] HILLIER S, COOPER C, KELLINGRAY S, et al. Fluoride in drinking water and risk of hip fracture in the UK: A case-control study [J]. Lancet, 2000, 355: 265-269. DOI: 10.1016/S0140-6736(99)07161-5.

[14] GUO Q, SUN Z L, NIU R Y, et al. Effect of arsenic and/or fluoride gestational exposure on renal autophagy in offspring mice [J]. Chemosphere, 2020, 241: 124861. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124861.

[15] MANDAL B K, SUZUKI K T. Arsenic round the world: A review[J]. Talanta, 2002, 58(1): 201-235.

[16] AMINI M, ABBASPOUR K C, BERG M, et al. Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(10): 3669-3675.

- [17] MOHAN D, PITTMAN C U J. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142( 1-2): 1-53. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
- [18] MUELLER B. Arsenic in groundwater in the southern lowlands of Nepal and its mitigation options: A review [J]. *Environmental Reviews*, 2017, 25( 3): 296-305.
- [19] SU H, LÜ X, ZHANG Z, et al. Arsenic removal from water by photocatalytic functional Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> porous ceramic [J]. *Journal of Porous Materials*, 2017, 24( 5): 1227-1235.
- [20] UPADHYAYA G, JACKSON J, CLANCY T M, et al. Simultaneous removal of nitrate and arsenic from drinking water sources utilizing a fixed-bed bioreactor system [J]. *Water Research*, 2010, 44( 17): 4958-4969.
- [21] FENDORF S, MICHAEL H A, VAN GEEN A. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in south and southeast Asia [J]. *Science*, 2010, 328( 5982): 1123-1127. DOI: 10.1126/science.1172974.
- [22] REICH E S. Conflicting studies fuel arsenic debate [J]. *Nature*, 2011, 478: 437-438. DOI: 10.1038/478437a.
- [23] RODRIGUEZ-LADO L, SUN G, BERG M, et al. Groundwater arsenic contamination throughout China [J]. *Science*, 2013, 341: 866-868. DOI: 10.1126/science.1237484.
- [24] SUN G F, DAI G J, LI F J, et al. The present situation of chronic arsenism and research in China [J]. *Arsenic Exposure and Health Effects III*, 1999: 123-125. DOI: 10.1016/B978-008043648-7/50015-7.
- [25] CHAURASIA S C, SAHAYAM A C, VENKATESWARLU G, et al. Groundwater contamination problems in rural India: Detection and remediation at the household level [J]. *Barc Newsletter*, 2012, 324: 39-45.
- [26] BHATNAGAR A, KUMAR E, SILLANPÄÄ M. Fluoride removal from water by adsorption—A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011( 3): 811-840.
- [27] AYOUB S, GUPTA A K, BHAT V T. A conceptual overview on sustainable technologies for the defluoridation of drinking water [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2008( 6): 401-470.
- [28] LUBICK N. Mapping fluoride and arsenic hot spots [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42( 10): 3483-3484.
- [29] AMINI M, MUELLER K, ABBASPOUR K C, et al. Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42( 10): 3662-3668.
- [30] JING C, CUI J, HUANG Y, et al. Fabrication, characterization, and application of a composite adsorbent for simultaneous removal of arsenic and fluoride [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4( 2): 714-720.
- [31] MLILO T B, BRUNSON L R, SABATINI D A. Arsenic and fluoride removal using simple materials [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2010( 4): 391-398.
- [32] BIBI S, FAROOQI A, HUSSAIN K, et al. Evaluation of industrial based adsorbents for simultaneous removal of arsenic and fluoride from drinking water [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 87: 882-896. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.09.030.
- [33] FAROOQI A, MASUDA H, KUSAKABE M, et al. Distribution of highly arsenic and fluoride contaminated ground water from east Punjab, Pakistan, and the controlling role of anthropogenic pollutants in natural hydrological cycle [J]. *Geochemical Journal*, 2007, 41( 4): 213-234.
- [34] GOMEZ M L, BLARASIN M T, MARTÍNEZ D E. Arsenic and fluoride in a loess aquifer in the central area of Argentina [J]. *Environmental Geology*, 2009, 57( 1): 143-155.
- [35] TIAN Y, YU C, LUO K, et al. Hydrochemical characteristics and element contents of natural waters in Tibet, China [J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2015, 25( 6): 669-686.
- [36] REYES-CÓMEZ V M, ALARCÓN-HERRERA M T, GUTIÉRREZ M, et al. Arsenic and fluoride variations in groundwater of an endorheic basin undergoing land-use changes [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 68( 2): 292-304.
- [37] MANJARREZ N L, BALLINAS C L, CANTO O S, et al. Biopolymers-based nanocomposites: Membranes from propionated lignin and cellulose for water purification [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86( 2): 732-741.
- [38] PIÑÓN-MIRAMONTES M, BAUTISTA-MARGULIS G, PEREZ-HERNANDEZ A, et al. Removal of arsenic and fluoride from drinking water with cake alum and a polymeric anionic flocculent [J]. *Fluoride*, 2003, 36( 2): 122-128.
- [39] FAROOQI A, MASUDA H, FIRDOUS N. Toxic fluoride and arsenic contaminated groundwater in the Lahore and Kasur districts, Punjab, Pakistan and possible contaminant sources [J]. *Environmental Pollution*, 2007( 3): 839-849.
- [40] RASOOL A, XIAO T, BAIG Z T, et al. Co-occurrence of arsenic and fluoride in the groundwater of Punjab, Pakistan: Source discrimination and health risk assessment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22( 24): 19729-19746.
- [41] BRAHMAN K D, KAZI T G, BAIG J A, et al. Biosorptive removal of inorganic arsenic species and fluoride from aqueous medium by the stem of *Tecomella undulate* [J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 320-328. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.017.
- [42] FOX K R, SORG T J. Controlling arsenic, fluoride, and uranium by point-of-use treatment [J]. *Journal American Water Works Association*, 1987( 10): 81-84.

- [43] NIMICK D A. Arsenic hydrogeochemistry in an irrigated river valley—A reevaluation [J]. *Ground Water*, 1998, 36(5): 743–753.
- [44] SMEDLEY P L, NICOLLI H B, MACDONALD D M J, et al. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(3): 259–284.
- [45] ALARCÓN-HERRERA M T, BUNDSCHUH J, NATH B, et al. Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 960–969. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.005.
- [46] THAKUR L S, MONDAL P. Techno-economic evaluation of simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic groundwater by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(59): 28847–28863. DOI: 10.1080/19443994.2016.1186564.
- [47] THAKUR L S, MONDAL P. Simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic and real groundwater by electrocoagulation process: Parametric and cost evaluation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 190: 102–112. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.12.053.
- [48] DEVI R, ALEMAYEHU E, SINGH V, et al. Removal of fluoride, arsenic and coliform bacteria by modified homemade filter media from drinking water [J]. *Bioresource Technology*, 2008(7): 2269–2274.
- [49] HU S, LUO T, JING C. Principal component analysis of fluoride geochemistry of groundwater in Shanxi and Inner Mongolia, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 135: 124–129. DOI: 10.1016/j.gexplo.2012.08.013.
- [50] ZHANG Y, YANG M, HUANG X. Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent [J]. *Chemosphere*, 2003, 51(9): 945–952.
- [51] SMEDLEY P L, ZHANG M, ZHANG G, et al. Mobilisation of arsenic and other trace elements in fluviolacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(9): 1453–1477.
- [52] CURRELL M, CARTWRIGHT I, RAVEGGI M, et al. Controls on elevated fluoride and arsenic concentrations in groundwater from the Yuncheng Basin, China [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(4): 540–552.
- [53] YOSHIZUKA K, NISHIHAMA S, SATO H. Analytical survey of arsenic in geothermal waters from sites in Kyushu, Japan, and a method for removing arsenic using magnetite [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2010, 32(4): 297–302.
- [54] JANE WYATT C, FIMBRES C, ROMO L, et al. Incidence of heavy metal contamination in water supplies in northern Mexico [J]. *Environmental Research*, 1998(2): 114–119.
- [55] MORALES-ARREDONDO J I, ESTELLER-ALBERICH M V, ARMIENTA H M A, et al. Characterizing the hydrogeochemistry of two low-temperature thermal systems in Central Mexico [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 185: 93–104. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.11.006.
- [56] ESTELLER M V, DOMÍNGUEZ-MARIANI E, GARRIDO S E, et al. Groundwater pollution by arsenic and other toxic elements in an abandoned silver mine, Mexico [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(4): 2893–2906.
- [57] THOMPSON J M. Arsenic and fluoride in the upper madison river system: Firehole and gibbon rivers and their tributaries, yellowstone national park, wyoming, and southeast montana [J]. *Environmental Geology*, 1979, 3(1): 13–21.
- [58] LI J, WANG Y, XIE X. Cl/Br ratios and chlorine isotope evidences for groundwater salinization and its impact on groundwater arsenic, fluoride and iodine enrichment in the Datong basin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 544: 158–167. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.144.
- [59] CHEN J, QIAN H, WU H, et al. Assessment of arsenic and fluoride pollution in groundwater in Dawukou area, Northwest China, and the associated health risk for inhabitants [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2017, 76(8): 314. DOI: 10.1007/s12665-017-6629-2.
- [60] HUSSAIN M, AHMED S M, ABDERRAHMAN W. Cluster analysis and quality assessment of logged water at an irrigation project, eastern Saudi Arabia [J]. *Journal of Environmental Management*, 2008(1): 297–307.
- [61] WEN D, ZHANG F, ZHANG E, et al. Arsenic, fluoride and iodine in groundwater of China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 135: 1–21. DOI: 10.1016/j.gexplo.2013.10.012.
- [62] DEL RAZO L M, CORONA J C, GARCIA-VARGAS G, et al. Fluoride levels in well-water from a chronic arsenic area of Northern Mexico [J]. *Environmental Pollution*, 1993, 80(1): 91–94. DOI: 10.1016/0269-7491(93)90015-G.
- [63] BUCHHAMER E E, BLANES P S, OSICKA R M, et al. Environmental risk assessment of arsenic and fluoride in the Chaco province, Argentina: Research advances [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part A*, 2012, 75(22–23): 1437–1450. DOI: 10.1080/15287394.2012.721178.
- [64] FAN W, ZHOU J L, ZHOU Y Z, et al. Factors influencing the distribution of arsenic, fluorine and iodine in shallow groundwater in the oasis zone in the southern margin of the Tarim Basin in Xinjiang, P. R. China [J]. *E3S Web of Conferences*, 2019, 98: 09006. DOI: 10.1051/e3sconf/20199809006.
- [65] ZENG Q B, XU Y Y, YU X, et al. The combined effects of fluorine and arsenic on renal function in a Chinese population [J]. *Toxicology Research*, 2014, 3(5): 359–366.

- [66] JIA L, JIN T Y. Combined effect of fluoride and arsenate on gene expression of osteoclast differentiation factor and osteoprotegerin [J]. *Biomedical and Environmental Sciences*, 2006, 19( 5): 375–379.
- [67] ZENG Q B, XU Y Y, YU X, et al. Arsenic may be involved in fluoride-induced bone toxicity through PTH/PKA/AP1 signaling pathway [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2014, 37( 1): 228–233.
- [68] SINGH R, SINGH S, PARIHAR P, et al. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 112: 247–270. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.10.009.
- [69] BORDOLOI S, NATH M, DUTTA R K. pH-conditioning for simultaneous removal of arsenic and iron ions from groundwater [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2013( 5): 405–414.
- [70] MOHANTY D. Conventional as well as emerging arsenic removal technologies—A critical review [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2017, 228: 381. DOI: 10.1007/s11270-017-3549-4.
- [71] DODD M C, VU N D, AMMANN A, et al. Kinetics and mechanistic aspects of As( III) oxidation by aqueous chlorine, chloramines, and ozone: Relevance to drinking water treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40( 10): 3285–3292.
- [72] EDWARDS M. Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe–Mn oxidation [J]. *Journal American Water Works Association*, 1994( 9): 64–78.
- [73] RAMASWAMI A, TAWACHSUPA S, ISLEYEN M. Batch-mixed iron treatment of high arsenic waters [J]. *Water Research*, 2001, 35( 18): 4474–4479.
- [74] FAZI S, AMALFITANO S, CASENTINI B, et al. Arsenic removal from naturally contaminated waters: A review of methods combining chemical and biological treatments [J]. *Rendiconti Lincei-Scienze Fisiche E Naturali*, 2016, 27( 1): 51–58.
- [75] 王颖, 吕斯丹, 李辛, 等. 去除水体中砷的研究进展与展望 [J]. *环境科学与技术*, 2010, 33( 9): 102–107.
- [76] ZHOU Z, YAO J L, PANG Z b, et al. Optimization of electrocoagulation process to eliminate COD<sub>Mn</sub> in micro-polluted surface water using response surface method [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2016, 37( 5): 743–751.
- [77] ZHOU Z, YU Y, DING Z, et al. Modulating high-index facets on anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018( 6): 683–693.
- [78] ZHOU Z, YU Y, DING Z, et al. Competitive adsorption of arsenic and fluoride on { 201 } TiO<sub>2</sub> [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466: 425 – 432. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.10.052.
- [79] YU Y Q, ZHOU Z, DING Z X, et al. Simultaneous arsenic and fluoride removal using { 201 } TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>: Fabrication, characterization, and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 377: 267 – 273. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.05.060.
- [80] CUI J, SHI J, JIANG G, et al. Arsenic levels and speciation from ingestion exposures to biomarkers in Shanxi, China: Implications for human health [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47( 10): 5419–5424.
- [81] HU S, SHI Q, JING C. Groundwater arsenic adsorption on granular TiO<sub>2</sub>: Integrating atomic structure, filtration, and health impact [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49( 16): 9707–9713.
- [82] AGARWAL M, RAI K, SHRIVASTAV R, et al. Defluorination of water using amended clay [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2003, 11( 4): 439–444.
- [83] SHI Q T, HUANG Y, JING C. Synthesis, characterization and application of lanthanum-impregnated activated alumina for F removal [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1( 41): 12797–12803. DOI: 10.1039/C3TA12548C.
- [84] 郑丹阳, 耿存珍. 水体除氟方法的最新研究进展 [J]. *环境科学与管理*, 2014, 39( 11): 31–34.
- [85] SINGH J, SINGH P, SINGH A. Fluoride ions vs removal technologies: A study [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9( 6): 815–824.
- [86] 周振, 姚吉伦, 庞治邦, 等. 电絮凝技术在水处理中的研究进展综述 [J]. *净水技术*, 2015, 34( 5): 9–15, 38.
- [87] TENG S, WANG S, GONG W, et al. Removal of fluoride by hydrous manganese oxide-coated alumina: Performance and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009( 2): 1004–1011.
- [88] WALTER J, WEBER J R. *Physicochemical processes for water quality control* [M]. New Jersey: Wiley-Interscience, 1972.
- [89] FAN X, PARKER D J, SMITH M D. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials [J]. *Water Research*, 2003, 37( 20): 4929–4937.
- [90] 刘晶, 刘福强, 李兰娟, 等. 新型高效氟吸附剂的研究进展 [J]. *化工环保*, 2011, 31( 4): 313–317.
- [91] 刘航, 彭稳, 陆继长, 等. 吸附法处理含氟水体的研究进展 [J]. *水处理技术*, 2017( 9): 13–18.
- [92] RAO M V, TIWARI H. Amelioration by melatonin of chromosomal anomalies induced by arsenic and/or fluoride in human blood lymphocyte cultures [J]. *Fluoride*, 2005, 39( 4): 255–260.
- [93] ZHAO X, ZHANG B, LIU H, et al. Simultaneous removal of arsenite and fluoride via an integrated electro-oxidation and electrocoagulation process [J]. *Chemosphere*, 2011( 5): 726–729.
- [94] BALASUBRAMANIAN N, KOJIMA T, BASHA C A, et al. Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009( 1): 966–969.

- [95] LACASA E, CAÑIZARES P, SÁEZ C, et al. Removal of arsenic by iron and aluminium electrochemically assisted coagulation[J]. Separation and Purification Technology, 2011(1): 15-19.
- [96] YADAV A K, ABBASSI R, KUMAR N, et al. The removal of heavy metals in wetland microcosms: Effects of bed depth, plant species, and metal mobility[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 211-212: 501-507. DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.039.
- [97] VEGLIO F, BEOLCHINI F. Removal of metals by biosorption: A review[J]. Hydrometallurgy, 1997(3): 301-316.
- [98] CHEN X, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(7): 2891-2959. DOI: 10.1021/cr0500535.
- [99] ALI I. New generation adsorbents for water treatment[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(10): 5073-5091. DOI: 10.1021/cr300133d.
- [100] JAGTAP S, YENKIE M K, LABHSETWAR N, et al. Fluoride in drinking water and defluoridation of water[J]. Chemical Reviews, 2012(4): 2454-2466.
- [101] 辛琳琳, 王锦, 景传勇, 等. 复合吸附材料 TLA 的制备及其砷氟共除性能的研究[J]. 环境科学学报, 2010(2): 375-382.
- [102] JING C, LIU S, PATEL M, et al. Arsenic leachability in water treatment adsorbents[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(14): 5481-5487.
- [103] PENA M, MENG X G, KORFIATIS G P, et al. Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(4): 1257-1262.
- [104] KOBYA M, GEBOLOGLU U, ULU F, et al. Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(14): 5060-5070.

(上接第6页)

束-关口前移-系统优化-应急保障-智能助力”的原则 构建农村供水水质安全保障多级屏障。水源保护与原水水质稳定、现有工艺优化运行、应急技术与水处理单元建设、智能化膜法水处理技术与设备开发将是现有小型集中供水工程升级改造的关键性环节,分散供水设备设施开发应用也是分散供水工程水质提升的重要方向。在此基础上,农村供水工程智能化改造、运行、维护与集中管控平台建设也将成为农村供水工程的最终出口。

### 参考文献

- [1] 杨华仙, 桑钢, 杨国林. 关于农村饮水安全工程的思考[J]. 给水排水, 2011, 47(3): 28-31.
- [2] 李香云. 我国农村供水发展与 PPP 模式适用性及相关影响因素分析[J]. 水利发展研究, 2020, 20(1): 43-48.
- [3] 中华人民共和国水利部. 2019 年农村水利水电工作年度报告[R/OL]. (2020-07-30) [2021-07-15]. [http://www.mwr.gov.cn/sj/tjgb/ncslsdbn/202007/t20200730\\_1430330.html](http://www.mwr.gov.cn/sj/tjgb/ncslsdbn/202007/t20200730_1430330.html).
- [4] 陈涛, 张永丽, 刘志勇, 等. 西南地区 E 县城乡供水一体化方案设计与实践[J]. 中国农村水利水电, 2011(3): 156-159.
- [5] 王邓红, 姜海军, 殷芳芳. 浙江农村饮用水提升工程研究[J]. 给水排水, 2014, 50(8): 19-23.
- [6] 刘来胜, 刘玲花, 周怀东, 等. 我国农村饮水安全巩固提升新阶段发展方向探讨[J]. 中国水利, 2016(11): 19-22.
- [7] 刘昆鹏. 农村供水“十四五”发展对策建议[J]. 水利发展研究, 2020, 20(5): 8-10, 15.
- [8] 全国爱卫会, 卫生部. 农村实施《生活饮用水卫生标准》准则[S]. 1991.
- [9] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [10] 国家标准信息公共服务平台. 生活饮用水卫生标准征求意见稿及编制说明[EB/OL]. (2020-08-11) [2021-07-15]. <http://std.samr.gov.cn/gb/search/gbDetailed?id=AC91BFD DD61A57B3E05397BE0A0AC1BC>.
- [11] 周同, 罗海江, 孙聪, 等. 中国农村饮用水水源地水质状况研究[J]. 中国环境监测, 2020, 36(6): 94-99.
- [12] 张成. 农村供水工程建设管理存在的问题探讨[J]. 水电水利, 2020, 4(1): 27-28.
- [13] 李洪兴. 我国农村饮水安全保障体系构建的研究[D]. 北京: 中国疾病预防控制中心, 2015.
- [14] 杨凤栋. 村镇供水管网设计技术问题探讨[J]. 中国水利, 2007(10): 99-101.
- [15] 王玉伟, 王文博, 郭印坦. 加快农村饮水工程统一管理实现城乡供水一体化[C]. 天津: 中国水利学会 2014 学术年会, 2014.
- [16] 袁星, 孔畅, 王利, 等. 黄河流域农村饮水安全问题及对策[J]. 资源科学, 2020, 42(1): 69-77.
- [17] 周媛, 张振宇, 刘志宏. 农村供水安全保障及智慧化建设思路[J]. 城镇供水, 2021(3): 20-24.
- [18] 潘丽雯, 徐佳. 我国小型集中式和分散式供水工程现状及发展对策[J]. 中国农村水利水电, 2014(3): 169-171.