

水中砷污染問題與去除方法探討

The Pollution Problems and Removal Method of Arsenic in Water

夏聰惠* 駱尚廉**

摘 要

砷為具致癌性之毒性物質，而臺灣西南沿海地區之烏腳病亦一直被懷疑係長期飲用含砷過高之地下水所致。砷在氧化還原狀態不同之水溶液中有四種穩定之價位狀態，而在 pH 5 ~ 9 之天然水體中多以三價砷之 H_3AsO_3 、 H_2AsO_3^- 及五價之 H_2AsO_4^- 、 HASO_4^{2-} 等優勢類別存在。砷之毒性主要來自其對酵素硫醇基 (-SH) 之妨害作用及對氧化磷酸化作用之干擾，無機砷比有機砷之毒性要強，而三價砷亦比五價砷之毒性要大，本文將整理探討水中砷污染之問題，比較各種去除方法之效率與限制，並初步討論利用金屬氧化物 / 水界面吸附去除砷之可行性及尚待研究澄清者。

壹、前 言

砷已被國際癌症研究組織 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 列為致癌物，而亦為美國環境保護署 (U.S.EPA) 訂定為優先管制之毒性污染物 (Priority Toxic Pollutant) 及有害廢物成份 (Hazardous Waste Constituents)。砷之毒性又分為急性毒性及慢性毒性，急性中毒劑量為 5 ~ 50 mg，致死劑量為 120 ~ 200mg；一般因環境污染所造成中毒多屬於慢性中毒。另有多種實驗報導，砷與皮膚癌、肺癌、肝癌等均有關係，而本省西南沿海地區之烏腳病，亦懷疑可能係因長期飲用含砷量過高之地下水所致。

砷可能因為砷黃鐵礦 (FeAsS) 礦床之自然溶解而導致許多地區地下水之含砷量極高。而金屬礦場之開發操作，含砷殺菌劑及木材防腐劑之製造、使用均可能造成廣大土地的污染。另外陶瓷工業、冶金工業、煉油工業與燃煤火力發電廠等均可能排出含砷廢水而污染了環境。

由於砷對於人體的危害，而其又可能存在於天然水體或工業廢水中，為確保不致對人體健康構成威脅不論於淨水中對於含砷量較高之原水或各種工業中含砷成份較高之工業廢水，砷之去除為首要之項目。

* 國立臺灣大學環境工程學研究所 碩 士

** 國立臺灣大學環境工程學研究所 副教授

貳、砷之特性

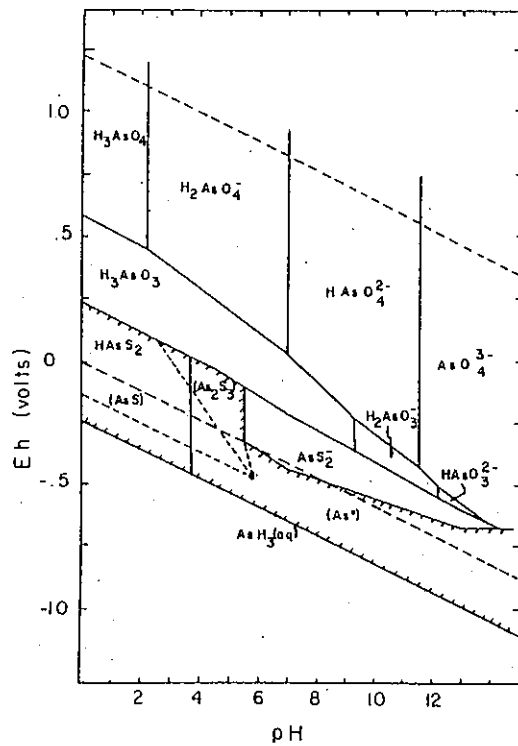
砷於週期表中與氮、磷、銻、鉍同屬第五族，砷位於五個元素之中間位置。氮、磷為非金屬，而銻、鉍為金屬，因此砷的性質介於金屬與非金屬之間。

砷在氧化還原狀態不同的水溶液中有四種穩定的價位狀態(+5, +3, 0, -3)⁽¹⁾，而存在於天然水體中多為 +3 及 +5 價。氧化之表面水，砷酸鹽(Arsenate, H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAso_4^-$) 為穩定狀態，在適宜的還原狀況下，多形成亞砷酸鹽(Arsenite, H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAso_3^-$)，所以在缺氧的地下水中，砷多以 +3 價之亞砷酸鹽存在。當有硫化物存在時，在 pH 低於 5.5 左右，氧化還原電位(redox potentials Eh value) 約為 0 伏特， AsS 及 As_2S_3 成為穩定固體物。而水溶液中以 $HAsS_2(aq)$ 及 AsS_2^- 為優勢之溶解成份。而當水溶液中處於極度還原狀態時也有可能形成溶解度低之 AsH_3 (Arsine)⁽²⁾。圖一係 25°C 一大氣壓下，總砷為 $10^{-5} M$ ，總硫為 $10^{-3} M$ 之水溶液中 Eh - pH 圖。由圖中可清楚看出，於不同 Eh 及 pH 數值下所占的各種不同砷化物之優勢種類。砷在 pH 4 ~ 10 的水溶液中主要之三價砷為 H_3AsO_3 、 $H_2AsO_3^-$ ；五價砷則為 $H_2AsO_4^-$ 、 $HAso_4^-$ ⁽²⁾，As(V) 及 As(III) 占 $As(T)$ 之比例與 pH 之關係如圖二所示。在中性 pH 值之時，氧將三價砷氧化成五價砷的反應速率極低，但在強酸、強鹼中却只需幾天即可反應完成⁽³⁾。

圖三為成層湖水中砷循環之示意圖。表面水層因含有豐富之溶氧，易於起氧化作用，存在於表水層之 +3 價亞砷酸鹽遂被氧化成 +5 價之砷酸鹽。此時水中若有氫氧化鐵存在，便形成砷酸鐵而沉澱。於深水層中，由於溶氧較少，砷酸鹽亦可能被還原為亞砷酸鹽，遇有硫化物，亞砷酸鹽即產生硫化砷之沉澱。而存在於底泥層中的砷，由於微生物甲基化作用，形成三甲砷逸於大氣。由圖中顯示，砷可從 0 價氧化至 +3 而至 +5 價，並且可與 OH^- ，S 與 H_2O 發生配位基交換(Ligand Exchange) 之反應，故可藉由水中之沉澱，吸附及生物攝取作用形成沉澱物從水中去除⁽¹⁾。

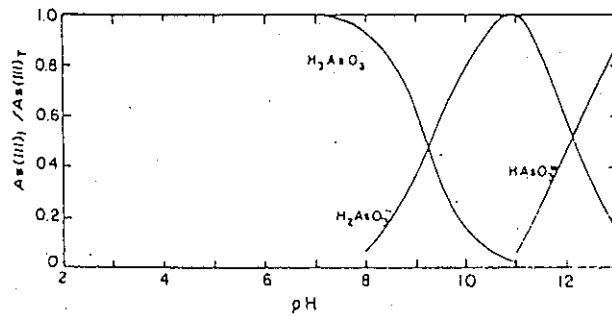
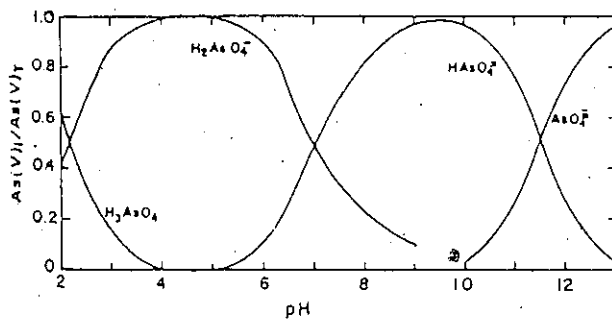
砷之毒性來自其對酵素硫醇基(-SH) 之妨害作用，由於生物體內 SH 系的酵素作用受到阻礙，導致細胞呼吸困難而引起中毒。+3 價的砷易與 -SH 基結合生成安定的化合物，可是 +5 價的砷與 -SH 基並無親和力，此亦 +3 價砷經吸收後不易排泄而累積較高原因之一。一般而言 +3 價之亞砷酸鹽毒性大於 +5 價之砷酸鹽，而砷經甲基化之後毒性劇降低，此即與汞之特性明顯差異之處。

吾人體內約含有 14 ~ 21 mg (0.2 ~ 0.3 ppm) 的砷。一般人進食 100 mg 的砷就會引起嚴重中毒，長期飲用含砷水 0.21 mg/l，便有可能發生慢性中毒。故美國環境保護署亦將其列為優先管制之毒性污染物。本省西南沿海之烏腳病，係懷疑長期飲用含砷量高之地下水所引起的疾病。砷亦與皮膚癌、肺癌、肝癌有關，故亦被國際癌症研究組織列為致癌物。

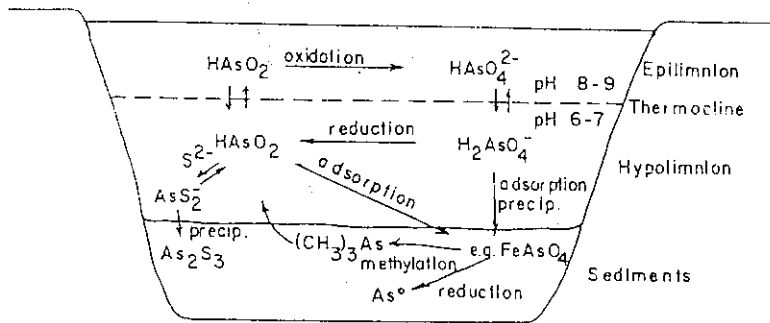


圖一 水中砷化物與 pH 及 Eh 之關係圖

Total As = 10^{-3} M, Total Sulfur = 10^{-3} M, 25°C, 1 atm



圖二 As (V) 與 As (III) 占 As (T) 之比例與 pH 之關係 (1)



圖三 成層湖水中砷之循環示意圖

叁、砷之去除

砷之主要去除法包括硫化物沈澱或與高價金屬離子形成錯合物，再與金屬氫氧化物共沈，加上在混凝膠羽的吸附，可同時去除粒狀的砷。其他的程序包括活性碳吸附、石灰混凝沈澱及離子交換等等。

Buswell⁽⁴⁾以鋁鹽於 pH 6 至 7 之間進行混凝，僅去除了少許的砷。而於 pH 5.2 初始砷酸鈉濃度 25 mg/l 以硫酸鐵 86 mg/l 進行混凝，得到 60% 之去除率。當硫酸鐵加至 171 mg/l，則於 pH 低於 6，將砷之濃度降 1 mg/l 以下。

Sorg 及 Logsdon⁽³⁾發現砷酸鹽可與水合氧化鐵產生共沈或吸附作用而去除。另外，Onishi 及 Sandell 發現砷酸鹽亦可被 $Al(OH)_3$ 及黏土所吸附⁽⁵⁾另有研究者以石灰軟化達 85% 之去除率；木炭過濾達 70% 之去除率；其初始砷濃度為 0.2 mg/l⁽⁶⁾。

Nilson 以 alum 或 $Ca(OH)_2$ 去除 $As(III)$ ，但效果不佳；若 $Ca(OH)_2$ 去除 $As(V)$ 則效果改善。21 mg/l 之 $As(V)$ 以 alum 得 94% 去除率而 $Ca(OH)_2$ 有 54% 去除率⁽⁷⁾。

Logsdon 及 Symons 以 alum 或硫酸鐵得 $As(V)$ 90% 之去除率，在 pH 10.6 ~ 11.4 以過量石灰進行軟化處理得到 95% $As(V)$ 之去除率。而以 alum 對 $As(III)$ 之混凝只有 15% 去除率而以硫酸鐵處理亦僅有 55 ~ 85% 之去除率。但若 $As(III)$ 經氯之氧化後，則 alum 對 $As(III)$ 有 98% 之去除率而硫酸鐵則有對 $As(III)$ 近 100% 之去除率⁽⁸⁾。

Calmon 在他的初步實驗中，硫酸鐵僅對 $As(V)$ 有 47% 之去除率，而以石灰及蘇打灰處理則有 96.4% 之去除率。陰離子交換樹脂對砷無去除作用，而陽離子交換樹脂於平衡試驗中則有 55 ~ 82% 之去除率⁽⁹⁾。

Shen 對於 As 之去除有更完整之不同試驗結果如下：⁽¹⁰⁾。

1. 經 15 天沈澱，得 49% 去除率。
2. 以離子交換樹脂 (Ionac A-260) 對人工合成水有 21% 之砷去除率，而對天然水則有幾近 100% 之砷去除率。
3. 以 alum, $Ca(OH)_2$, $FeSO_4$, $FeCl_3$ 混凝，各有 32%、20%、24% 及 82% 之去除率。
4. 先以 Cl_2 或 $KMnO_4$ 氧化，再以 $FeCl_3$ 混凝得 98.7% 之砷去除率。

5. 以 Cl_2 或 KMnO_4 氧化，再以 CuSO_4 , alum, $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ 混凝，則去除率低於 38%。

6. 無煙煤較濾砂有較佳之過濾除砷效果。

7. 模型廠試驗有如下結論：

A 曝氣無除砷效果。

B Alum 亦無助於砷之去除。

C FeCl_3 效果優於 alum。

D 於曝氣加入 Cl_2 ，再以 FeCl_3 泥凝、沈澱、濾砂過濾則得最佳去除效果。

E 以 NaOH 清洗，再以自來水清洗，則能將濾砂中 90% 之砷予以回收。

8. 實廠中流程包括曝氣、加氯、 FeCl_3 混凝、沈澱、濾砂過濾後能將砷降至零。

Gull edge 及 O'Connor 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 來吸附 $\text{As}(\text{V})$ 。其中影響吸附最主要之變數為 pH 及混凝劑量。在任何 pH 範圍，加藥量增加相對增加 $\text{As}(\text{V})$ 去除率。pH 因為決定 $\text{As}(\text{V})$ 之離子型態，所以於除砷過程中為極重要之操作參數⁽¹¹⁾。

Rosehart and Lee 以 CaO 處理金礦廢水中之砷。他們認為利用 CaO 與砷沉澱為最有效方法，將 pH 升至 12 而能得到 95% 砷去除率⁽¹²⁾。

Bellack 發現活性鋁 (Activated Alumina) 及木炭 (Bone Char) 二者對於砷有極佳之吸附容量。但是因為再生問題而不採用木炭，而活性鋁之再生只要以氫氧化鈉，接着以硫酸淋洗即可完成⁽¹⁴⁾。

La Peintre 表示砷酸鹽可與含水氧化鐵共沈或吸附於表面。Onishi 及 Sandell 亦發現砷酸鹽能吸附於氫氧化鈉及黏土上⁽¹⁹⁾。

表一為各種除砷方法及其效率之總結

肆、金屬氧化物之吸附理論

金屬氧化物所造成之氧化物 / 水界面已被證實為水體及土壤中控制微量金屬離子重要之無機礦物質相，此因這類氧化物具有非常大的比表面積，而且存在於自然界水體與土壤中之量甚豐⁽¹⁶⁾。經衆多人力、財力長期投入研究，終能從早期探討重金屬於自然水體中吸附於金屬氧化物之氧化物 / 水界面現象之成果，而推展到對於水中重金屬離子之處理。

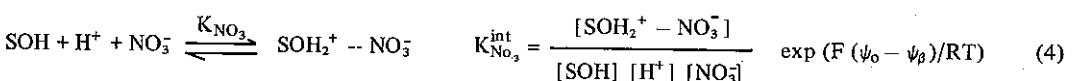
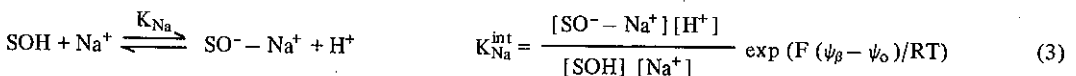
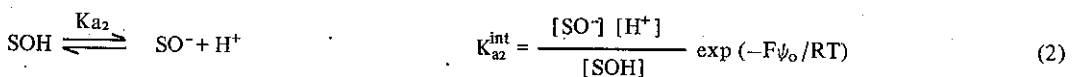
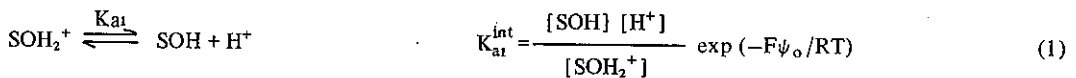
TLM (Triple-Layer Model) 模式為表面複合模式 (Surface Complexation Model) 之一，因能兼顧吸附質之化學種類、吸附劑之物理化學特性及吸附反應化學劑量，故為一適用範圍廣且佳之模式。

圖四為 Hayes 及 Leckie⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ 最新提出之 TLM 示意圖，其中考慮及計算 θ , β 及 d 三個平面上的電荷 (Charge) 與電位 (Potential)。界面上之電荷源於帶電之溶質吸附於氧化物表面之表面複合反應，電荷量之大小與符號依吸附離子於該平面上之濃度與離子電荷而定，

表一 除砷方法其及效率

方 法	初始濃度 (mg/l)	最終濃度 (mg/l)	去除率 (%)	文 獻
1. 混 凝：				
Fe ₂ (SO ₄) ₃	25	1	96	4
	0.8	0.57	29	10
FeSO ₄	1	0.76	24	10
	0.81	0.22	73	3
FeCl ₃	0.5	0.03	95	12
	0.47	0	100	10
Al ₂ (SO ₄) ₃	0.75	0.34	55	10
	0.21	0.16	24	3
CuSO ₄	0.8	0.63	16	10
Ca(OH) ₂	3.1	0.4	87	6
	21	9.7	54	7
2. 吸 附：				
activated carbon	1	0.96	4	8
	0.96	0.03	97	13
activated alumina	0.11	0.01	94	14
	2.4	0	100	15
activated bauxite	1.85	0	100	15
3. 離 子 交 換：	0.46	0.02	96	13
	68	23.8	65	9

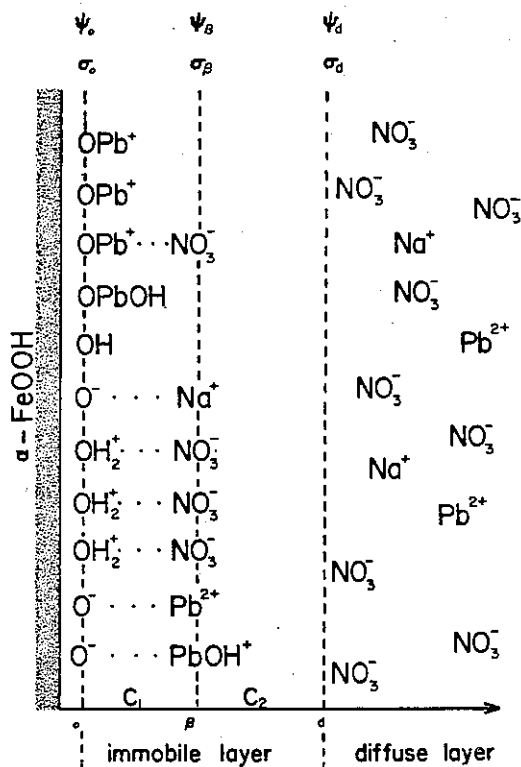
而該平面之濃度與電荷則依化學反應常數與反應化學計量而定。氧化物表面之吸附位置可視為兩性性質，並可依表面氫氧基之質子解離反應 (Protolysis Reaction) 模擬之，而溶液中背景之電解質離子 (例如 Na⁺ 及 NO₃⁻) 則假定可與表面之帶質子 (Protonated) 或脫質子 (Deprotonated) 之氫氧基位置形成離子對，故各反應可表成如下各式：



式中， K_{a1}^{int} 及 K_{a2}^{int} 為金屬氧化物之酸度常數 (acidity constants)， K_{Na}^{int} 及 $K_{NO_3}^{int}$ 為 Na^+ 及 NO_3^- 之束縛常數 (binding constants)， ψ_o 、 ψ_β 及 ψ_d 分別表示 o 、 β 及 d 三個平面上之電位， F 為 Faraday 常數。而由各平面之電荷平衡式可得：

$$\sigma_o = 10^6 F ([SOH_2^+] + [SOH_2^+ - NO_3^-] - [SO^-] - [SO^- - Na^+])/A \quad (5)$$

$$\sigma_\beta = 10^6 F ([SO^- - Na^+] - [SOH_2^+ - NO_3^-])/A \quad (6)$$



圖四 Hayes 及 Leckie 最新 TLM 示意圖

式中， A 為懸浮液中之金屬氧化物表面積 (cm^2 / l)， σ_o 、 σ_β 及 σ_d 分別為 o 、 β 及 d 平面之表面電荷密度 ($\mu\text{coulombs} / cm^2$)。由電中性條件：

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (7)$$

而擴散層平面之電荷 (σ_d)，依 Gouy-Chapman-Stern-Grahame 原理，對 1 : 1 且濃度為 C_s 之電解質可由下式求得：

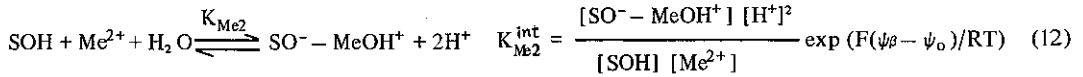
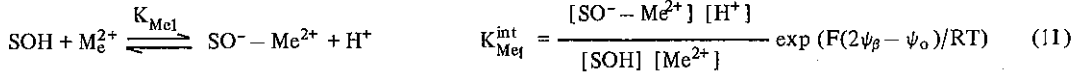
$$\sigma_d = -11.74 C_s^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\psi_d}{2KT}\right) \quad (8)$$

式中， e 為基本電荷， z 為電解質電荷大小， k 為 Boltzmann 常數。而電荷密度與電位之關係可依兩平行板電容器串聯之原理，表成：

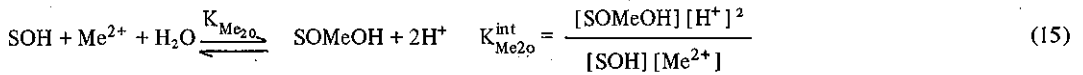
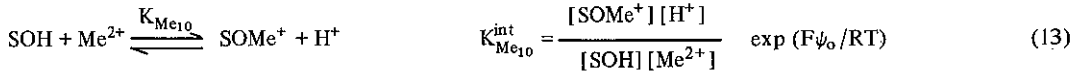
$$\sigma_o = C_1 (\psi_o - \psi_\beta) \quad (9)$$

$$-\sigma_d = C_2 (\psi_\beta - \psi_d) \quad (10)$$

若水溶液中有金屬陽離子或陰離子，Hayes 假定其可吸附於 α 或 β 平面（如圖四），對二價金屬陽離子在外層（ β 平面）表面反應包括：



在內層（ α 平面）表面反應包括：



此時 α 及 β 平面之表面電荷密度為：

$$\sigma_\alpha = 10^6 F ([\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2^+ - \text{NO}_3^-] + [\text{SOMe}^+] + [\text{SOMe}^+ - \text{NO}_3^-] - [\text{SO}^-] - [\text{SO}^- - \text{Na}^+] - [\text{SO}^- - \text{Me}^{2+}] - [\text{SO}^- - \text{MeOH}^+])/A \quad (16)$$

$$\sigma_\beta = 10^6 F ([\text{SO}^- - \text{Na}^+] + 2 [\text{SO}^- - \text{Me}^{2+}] + [\text{SO}^- - \text{MeOH}^+] - [\text{SOH}_2^+ - \text{NO}_3^-] - [\text{SOMe}^+ - \text{NO}_3^-])/A \quad (17)$$

而總表面吸附位置可以表為：

$$N_s = 10^6 F ([\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}] + [\text{SO}^-] + [\text{SOH}_2^+ - \text{NO}_3^-] + [\text{SO}^- - \text{Na}^+] + [\text{SO}^- - \text{Me}^{2+}] + [\text{SO}^- - \text{MeOH}^+] + [\text{SOMe}^+] + [\text{SOMe}^+ - \text{NO}_3^-])/A \quad (18)$$

以上即為金屬氧化物吸附之 TLM 模式基本理論。TLM 模式中之 N_s 、 C_1 、 C_2 及有關之反應常數皆可經實驗而求得，而且 TLM 模式理論已經由 Stanford 大學發展出 MINEQL 2 之水化學平衡模式，藉由模式之運算可因輸入之參數之不同而求出吸附後之平衡濃度值，故由實驗室之操作加上電腦程式之模擬可更確切掌握金屬氧化物吸附砷之各項變數以及處理效果。

由於氧化物 / 水界面吸附陰陽離子之效率視氧化物種類、pH、吸附劑濃度、競爭吸附質（competing adsorbates）、離子強度及配合基等因素之影響，因此考慮金屬氧化物水中除砷亦應包括這些重要因素之考慮，這些影響因素與去除機制都待進一步的研究與澄清。

Bellack⁽¹⁴⁾、Gupter⁽¹⁵⁾及 Leckie⁽²⁰⁾等人分別以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 來處理含砷之原水及廢水，其濃度範圍從 2.4 mg/l 至 5 $\mu\text{g/l}$ ，而處理效率均能達到 95%~100% 之間，顯見金屬氧化物吸附水中砷，不論在較高濃度或是微量的存在，均有極佳之功效。Leckie 等人並對處理成本做對照之分析，發在 As(V) 含量 120 $\mu\text{g/l}$ 情況下，若去除效率要達 90%，利用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 所需之成本為 380 美元 / 百萬加侖廢水，利用 Al_2O_3 所需成本為 500 美元 /

百萬加侖廢水，利用離子交換法成本為 1120 美元 / 百萬加侖廢水，而反滲透法或電析法則要 2600 美元 / 百萬加侖廢水，此亦明顯表示利用金屬氧化物吸附水中之砷除具技術可行外，經濟上的可行尤為此法深具研究及開發應用之因素。

伍、結 論

由於砷對於人體具有毒性及致癌性，故為了免除砷對於人體健康之威脅與危害，去除水源及工業廢水中之砷實為刻不容緩之事。前文已提及各種除砷方法，包括混凝、吸附、離子交換等，並且各有其不同之去除效率，依水樣中各種條件及去除方法試劑之種類及藥量不同而異。雖然各種方法均有其一定之去除效果，但由於去除機制未能了解，故無法有效掌握去除砷之效率。金屬氧化物具有極大之比表面積以及自然界豐富之蘊藏量，其吸附各種陰陽離子已頗具學理基礎。吾人以金屬氧化物 / 水界面進行除砷機制之探討，預期將可助於掌握各項影響因子，除了對於水中金屬氧化物 / 水界面建立除砷之學理外，進而對除砷過程中各項變數做操作之上最佳控制提供理論之依據，使對於水中除砷程序達到更臻完滿之地步。

參 考 文 獻

1. Ferguson J.F. & Gavis J.A., "Review of the Aresnic Cycle in Natural Waters", *Water Research* 6:11, 1259, Nov. 1972.
2. Ferguson J.F. & Anderson M.A., "Chemical Forms of Arsenic in Water Supplies and Their Removal." In "Chemistry of Water Supply, Treatment and Distribution." Alan J. Rubin (Ed.), Ann Arbor Science Publishers (1974).
3. Thomas J. Sorg and Gary & Logsdon, "Treatment Technology to Meet the Interim Primary Drinking Water Regulation for Inorganics: Part 2.", *Jour. AWWA*. July, 1978.
4. Buswell, A.M., Gore, R.C., Hudson Jr. H.E., Wiese A.C. and Larson J.F. "Water Problems in Analysis and Treatment" *Jour.* Oct. 1943.
5. Onishi, H. and Sandell, E.B. "Geochemistry Aresnic" *Geochim. Cosmochin Acta*, 1955.
6. Angino, E.E., Magnuson, L.M., Waugh, T.C., Galle, O.K., and Bredfelt J. "Arsenic in Detergents: Possible Danger and Pollution Hazard," *Science* 168 (3929), April 17, 1970.
7. Nilsson, R., "Removal of Metals by Chemical Treatment of Municipal Waste Water." *Water Research* 5:51-60, 1971.
8. Logsdon, G.S., and Symons, J.M., "Removal of Heavy Metals by Conventional Treatment," paper presented at the Conference on Traces of Metals in Water: Removal Processes and Monitoring Princeton University, Princeton, New Jersey, No. 15-16, 1973.

9. Calmon, C., "Comment" J. AWWA 65(8), August 1973.
10. Shen, Y.S. "Study of Arsenic Removal from Drinking Water", J. AWWA, August 1973.
11. Gullledge, J.H. and O'Connor, J.T., "Removal of Arsenic (V) from Water by Adsorption on Aluminum and Ferric Hydroxides", J. AWWA, August 1973.
12. Rosehart, R. and Lee, J., "Effective Method of Arsenic Removal from Gold Mine Wastes" Canadian Mining Journal, June, 1972.
13. Lee, J.Y. and Rosehart R.G., "Arsenic Removal by Sorption Processes from Wastewaters," CIM Bulletin. The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, Nov. 1972.
14. Bellack, E., "Arsenic Removal from Potable Water", J. AWWA, 63(7), 1971.
15. Gupter, S.K., and Chen, K.Y., "Arsenic Removal by Adsorption "J. WPCF, March, 1978.
16. Jenne, E.A., "Control on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn Concentration in Soils and Waters the Significant Role of Hydrus Fe Oxides", in Trace Inorganic in Water, Advance. Chem. Series 73, pp. 337-387, 1967.
17. Hayes, K.F. and Leckie, J.O. "Modeling Ionic Strength Effects on Cation Adsorption at Hydrus Oxide/ Solution Interfaces," J. Coll. Interf. Sci. 115, 564-572, 1986.
18. Hayes, K.F. and Leckie, J.O. "Mechanism of Lead Ion Adsorption at the Geothite/Water Interface," in Geochemical Processes at Mineral Surfaces, J.A. Davis and K.F. Hayes, Eds. ACS Symposium Series No. 323, Chapter 7, American Chemical Society, Washington, D.C. 1986.
19. Onishi, H. and Sandell, E.B. "Geochemistry Arsenic". Geochim Cosmodim acta, 1955.
20. Leckie, J.O., Merrill D.T., Chow, W., "Trace Element Removal from Power Plant Wastestreams by Adsorption / Coprecipitation With Amorphous Iron Oxyhydroxide", AIChE Symposium Series, 1985, pp.28-42.