

DOI:10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.2019.06.18

## 地下水环境中的硫代砷研究进展

严克涛, 郭清海

(中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室/环境学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 硫代砷是富硫化物地下水中砷的重要形态, 对环境和人类健康有潜在威胁。目前硫代砷研究程度尚低, 本次主要针对国内外地下水(地热水)中硫代砷的存在形态, 水文—生物—环境地球化学过程, 样品保存, 定量检测方法等方面进行研究。结论如下: pH, 氧化还原电位, 硫化物含量和微生物作用等是影响地下水中硫代砷稳定存在和形态分布的重要因素。含铁矿物能与水中的硫代砷形成配位键对其进行吸附, 吸附性普遍弱于(亚)砷酸盐, 因此, 地下水中硫代砷可能表现出更强的迁移性。用于硫代砷检测的自然水样在采集后可采取过滤, 速冻, 厌氧和低温短期保存的操作流程, 以减缓该形态的转化甚至消失。色谱联用 ICP-MS 系统可用于自然水样中硫代砷的分离定量检测, 紫外—可见分光光度法和 X 射线吸收光谱法在不同场景下也可对硫代砷进行定量和表征分析。地热水和浅层地下水中均可能存在硫代砷, 由于水样中硫代砷的不稳定性, 室内检测和分析难以准确反映现场过程, 因此, 野外样品保存技术和现场检测方法的更新可能在未来有更大研究空间, 值得进一步探索。

**关键词:** 硫代砷; 地下水; 地热水; 研究进展

中图分类号: P641.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2019)05-0132-10

## Advances in thioarsenic in groundwater systems

YAN Ketao, GUO Qinghai

(State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, School of Environmental Studies,  
China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China)

**Abstract:** Thioarsenic has been proved to be predominant species in sulfidic groundwaters, and is taken as threat to human health and the environment. Since our understanding of this species is far from comprehensive, based on survey of current research results in this field, this paper is focused on hydrologic-biological-environmental geochemical processes, sample preservation, separation and detection techniques of thioarsenic species, to demonstrate the latest advances in the thioarsenic studies. The results show that pH, Eh, concentration of sulfide and microorganism activities are key factors for the thioarsenic stability and speciation in groundwater. Iron-bearing minerals can form coordination bonds with thioarsenic to adsorb them, however, the capacity of adsorption are generally lower than those with arsenite and arsenate, making thioarsenic species easier to transport in groundwater systems. Filtration, quick-freezing and short time anaerobic cryopreservation can be used on natural water samples for thioarsenic analyses, in order to slow down the transformation or even disappear of thio species. IC-ICP-MS can be used in quantitative analyses of thioarsenic in natural water samples, and Ultraviolet-Visible Spectrophotometry and X-ray Absorption Spectrometry can be capable of quantitative characterization analysis of thioarsenic in different scenarios.

收稿日期: 2018-09-04; 修订日期: 2018-12-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41861134028;41572335;41772370)

第一作者: 严克涛(1992-), 男, 博士研究生, 从事高温地热流体地球化学领域的研究工作。E-mail: yanktwork@gmail.com

通讯作者: 郭清海(1978-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高温地热流体地球化学领域的研究工作。

E-mail: qhguo2006@gmail.com

Thioarsenic can be encountered in both shallow groundwater and geothermal water. Due to the unavoidable transformation of thioarsenic in water samples, it is difficult for indoor analyses to accurately reflect the geochemical processes. Thus, the update of field sample preservation technology and field detection method may have more research potential in the future.

**Keywords:** thioarsenic; groundwater; geothermal water; research advance

地下水砷污染一直是地下水资源、环境领域的研究热点<sup>[1-6]</sup>,由于地下水砷污染导致的地方性砷中毒问题在全球范围内引起了社会的广泛关注和研究<sup>[7-9]</sup>。众所周知,砷元素的毒性强弱取决于其在环境中呈现的化学形态<sup>[10]</sup>,如常见的亚砷酸盐和砷酸盐形态已被美国列为优先控制污染物<sup>[11]</sup>,被国际癌症研究署(IARC)列为 I 类致癌物;砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)形态却表现为近乎无毒<sup>[12]</sup>。随研究对象的丰富和检测手段的进步,人们对天然水环境中砷元素的了解越发深入,近年来,硫代砷形态被证实是富硫化物地下水中砷的重要存在形态<sup>[13-15]</sup>。

从来源看,地下水中的硫代砷一般与深部地热水、矿物溶解以及人类活动有紧密联系。如美国黄石国家公园和冰岛 Hellsheiði 地热水样品中硫代砷形态占总砷百分含量分别达 82.71% 和 97.46%<sup>[16-17]</sup>;常见砷的硫化物矿物,如雌黄与毒砂,亦可通过淋滤作用生成硫代砷<sup>[18]</sup>;此外,人为冶炼含硫矿物和造纸等工业排放的硫酸根可为含水层中硫代砷的形成提供硫元素物质来源<sup>[13]</sup>。与砷的常见形态(如砷酸盐,亚砷酸盐以及甲基砷)相比,硫代砷对于富硫化物地下水中砷的地球化学过程、毒性、迁移性以及污染防治等研究有更为重要的意义<sup>[19-20]</sup>。本文综述了近年来国内外在地下水硫代砷领域的研究成果,总结了硫代砷的形态、生物毒性、天然水样品保存、分离与定量检测手段、地球化学模拟等方面的最新研究进展。

## 1 硫代砷形态、毒性及环境地球化学过程

### 1.1 硫代砷形态及影响因素

#### 1.1.1 形态

硫代砷是(亚)砷酸盐中的羟基(-OH)被巯基(-SH)替换之后的产物,其形态随被替换的羟基数量不同而不同,具体包括四种硫代砷酸盐(一硫代砷酸盐( $H_nAsSO_3^{n-3}$ )、二硫代砷酸盐( $H_nAsS_2O_2^{n-3}$ )、三硫代砷酸盐( $H_nAsS_3O^{n-3}$ )、四硫代砷酸盐( $H_nAsS_4^{n-3}$ ))和三种硫代亚砷酸盐(一硫代亚砷酸盐( $H_nAsSO_2^{n-3}$ )、二硫代亚砷酸盐( $H_nAsS_2O^{n-3}$ )、三硫代亚砷酸盐( $H_nAsS_3^{n-3}$ )),此外,受甲基化影响的甲基硫代

砷<sup>[21,22]</sup>以及多聚硫代砷<sup>[23]</sup>也是重要的硫代砷形态。地下水中的砷一般多种形态并存,环境条件的改变将驱动不同硫代砷形态之间及和(亚)砷酸盐之间发生相互转化<sup>[24]</sup>。在富硫化物条件下(S(-II)/As比达到一定程度),硫代砷可能成为水环境中砷的主要存在形态,在该条件下,硫代砷的性质将主导水中砷的水文-环境地球化学作用。

#### 1.1.2 影响因素

地下水环境的 pH、硫化物含量、氧化还原状态以及微生物作用等是影响硫代砷含量的关键因子。天然水环境中检测出的硫代砷一般呈现明显的酸碱分布特征,相比酸性地下水环境,中-碱性环境更适合各形态硫代砷的形成和稳定存在<sup>[13]</sup>;除一硫代砷酸盐外,其他形态硫代砷均不能在酸性条件下稳定存在,四硫代砷酸盐仅从 pH > 13 的水环境中被检测到;有试验证实,配制于高 pH 条件下的四硫代砷酸盐溶液在 pH 降为 11.9 时,约一半转化为三硫代砷酸盐,在 pH 进一步降低至小于 9 后,则几乎全部转化为三硫代砷酸盐<sup>[25]</sup>。硫代砷对水环境 pH 值的响应,可在一定程度上为判别水中砷的主要存在形态提供参考,同时也揭示了常规水样采集前期的酸化处理将破坏原始样品中硫代砷形态的分布。

亚砷酸盐可与硫化物发生反应生成硫代砷<sup>[26-27]</sup>。文献统计发现,地下水样品中检测出硫代砷的百分含量与样品硫化物含量呈正相关关系<sup>[16-17,28-29]</sup>。而在缺硫条件下,部分硫代砷形态会发生脱硫反应,转化为(亚)砷酸盐<sup>[30]</sup>。由此可见,硫化物在硫代砷的富集过程中起着至关重要的作用。此外,厌氧环境为水中硫代砷的大量存在提供有利场所。如美国黄石公园一处地热水排出地表的流径上,即从还原性环境向氧化环境转变的过程中,检测出硫代砷逐渐向(亚)砷酸盐转化<sup>[24,30]</sup>;而我国腾冲热泉中硫代砷一般出现在低 Eh 值样品中<sup>[28-29]</sup>,说明地下水样品接触氧化环境后可加快其中硫代砷的转化,甚至导致该形态消失<sup>[31]</sup>。

微生物作用在砷的形态转化过程中扮演着重要角色,例如微生物氧化硫化物的过程可促进硫代砷的非生物脱硫反应<sup>[30]</sup>。微生物氧化硫化物生成的电子将

转移到脱硫过程生成的砷酸盐,将其还原为亚砷酸盐,作为生成物的砷酸盐含量降低,势必推动硫代砷的非生物脱硫反应持续进行,进而降低水环境中硫代砷含量;另一方面,微生物代谢活动也可能参与硫代砷的形成过程<sup>[32]</sup>。

综上,硫代砷在水中稳定存在所需条件较为苛刻,但自然界中不乏某些特殊的地下水环境是硫代砷形成和存在的理想场所(地下水、地热水和矿井水等)。但上述的诸多因素和硫代砷的不稳定性为其样品保存带来了一定困难,通过总结近年的研究,尽可能地避免空气(氧气)接触,低温保存和快速送检;开发硫代砷的野外现场分离和检测技术手段,是目前克服硫代砷样品保存问题的两种主要思路。此外,硫代亚砷酸盐十分不稳定,必须保证严格的厌氧环境,包括制备、检测等一系列步骤才有可能将其检出。

## 1.2 硫代砷的生物毒性

高砷地下水对暴露区的人类健康构成威胁,有关砷酸盐、亚砷酸盐和甲基砷的毒性早已在国内外引起关注并展开研究<sup>[33-36]</sup>,由于三价砷相比五价砷更容易被吸收和积累,因此表现出更强的毒性。无机单分子硫代砷形态的毒性研究仍较为滞缓,一些研究表明,二硫代亚砷酸盐的形成会降低亚砷酸盐溶液对发光细菌 *Vibrio fischeri* 的毒性作用<sup>[20]</sup>; (亚)砷酸盐和硫代砷对发光细菌 *Vibrio fischeri* 的毒性强弱依次为:一硫代砷酸盐 < 二硫代砷酸盐 < 三硫代砷酸盐毒性 < 亚砷酸盐 < 砷酸盐,其中三硫代砷酸盐毒性随暴露时间而持续上升并超过亚砷酸盐,在 60 min 时已接近砷酸盐毒性(半致死量为 11.9 mg/L)<sup>[37]</sup>。植物培养试验显示,硫代砷对拟南芥种子生长的毒性作用弱于亚砷酸盐,但在浓度超过某阈值时其毒性可强于砷酸盐<sup>[38]</sup>。以上试验结果表明,硫代砷对植物与微生物的毒性普遍低于(亚)砷酸盐。

甲基化作用是砷元素在动物体内代谢的重要过程,就三价砷而言,甲基三价砷形态毒性比无机三价砷更高<sup>[39-40]</sup>,近年来,甲基硫代砷在植物体内、动物体和人体的尿液、肝、肾、血浆以及红细胞等中相继被检出<sup>[41-44]</sup>,被认为是一种新的砷代谢产物。有鼠试验表明<sup>[45]</sup>,在注射了 0.5 mg/kg 体重的 DMMTA<sup>V</sup> 和 DMDTA<sup>V</sup> 后,甲基硫代砷主要存在于老鼠的组织器官和体液中。在毒性方面,甲基硫代砷(V)与甲基三价砷类似,与蛋白质和多肽中的巯基亲和,因此表现出非同寻常的细胞毒性和遗传毒性<sup>[46]</sup>。

总体来说,非硫代砷与甲基硫代砷的毒性研究已

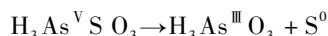
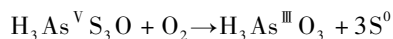
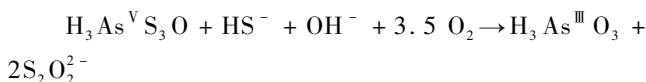
进入体内代谢机理层面,但无机硫代砷形态的生物毒性研究仍十分有限,无机硫代砷形态在动植物体的吸收、运输、代谢以及中毒机理方面仍存在较多谜团。该方面的基础试验研究和应用研究应是地下水砷元素毒性研究课题中不可缺少的一部分。

## 1.3 硫代砷的环境地球化学过程

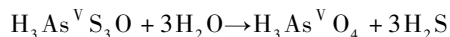
### 1.3.1 氧化还原

氧化还原是砷元素环境地球化学过程的重要类型,由于硫代砷与硫元素的紧密关系以及其特殊的存在环境,硫代砷的氧化还原过程更为错综复杂。微生物在地下水环境中广泛分布,水中一些元素(如 N、P、S 等)的氧化还原过程一般与微生物的新陈代谢息息相关,天然水样品中硫代砷的氧化还原过程不可避免地也受其影响。硫代砷在地下水环境中的氧化还原反应主要发生在脱硫过程和硫代砷的形成过程。

硫代砷的脱硫过程在美国黄石国家公园温泉硫代砷研究中被 B. Planer-Friedrich 等<sup>[24, 30]</sup>详细总结,同时考虑了微生物的影响作用。研究表明在温泉排出地表的径路上可能发生的氧化还原过程包括:受微生物活动催化的三硫代砷酸盐脱硫转化为亚砷酸盐;以及在无硫环境中,受微生物活动催化的一硫代砷酸盐转化为亚砷酸盐,方程式分别如下:



此外,硫代砷的脱硫过程也可能不受微生物直接影响而进行,过程中无价态变化,可能的方程式:



B. Planer-Friedrich 在美国黄石国家公园温泉硫代砷研究中也找到了含硫化物环境中微生物活动催化亚砷酸盐向一硫代砷酸盐转化的证据。也有研究认为,在含硫化物和亚砷酸盐的还原性水环境中,缺乏氧化剂的情况下,存在硫代砷酸盐是因为亚砷酸盐发生了歧化反应,即其中一部分三价砷被氧化生成硫代砷酸盐,另一部分三价砷被还原生成单质砷<sup>[13]</sup>。另有试验得出,在弱氧化环境下,含砷矿物(雌黄  $\text{As}_2\text{S}_3$ 、毒砂  $\text{FeAsS}$ )可淋滤出含亚砷酸盐、砷酸盐和硫代砷的混合溶液,揭示了硫-砷矿物在弱氧化无机水环境中转化为硫代砷的倾向<sup>[18]</sup>。

国内外实验研究探索了硫代砷在水环境中的形成和脱硫过程,可以总结的是,氧化环境可阻碍硫代砷的形成,并促进其脱硫反应。值得注意的是,地下水环境

中的微生物,尤其是一些硫氧化菌和硫还原菌,甚至一些可利用(亚)砷酸盐的细菌,在硫代砷和(亚)砷酸盐的迁移和氧化还原过程中扮演着重要角色,将越来越被重视和研究。

### 1.3.2 吸附作用

吸附作用是影响地下水化学组分迁移的重要因素,被广泛运用于水处理技术中。吸附剂治理是针对地下水污染组分的相对廉价、高效的治理方式。硫代砷作为地下水砷污染的形式之一,其在各种吸附剂表面的吸附作用已受到关注。

铁的氧化物和硫化物矿物对(亚)砷酸盐有良好的吸附效果<sup>[47]</sup>,而对硫代砷的吸附性能却普遍弱于(亚)砷酸盐。R. M. Couture 等<sup>[48]</sup>在实验研究中发现,唯一例外的是,黄铁矿对一硫代砷酸盐的吸附效果强于其他吸附组合(该研究开展了一硫代砷酸盐、四硫代砷酸盐和(亚)砷酸盐分别在水铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ )、针铁矿( $\alpha\text{-FeOOH}$ )、四方硫铁矿( $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ )和黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )表面的吸附实验)。在吸附机理方面,使用铁的氧化物矿物吸附一硫代砷酸盐时,在矿物表面两者之间可形成单配位键配合物;而使用铁的硫化物矿物吸附一硫代砷酸盐和四硫代砷酸盐时情况较复杂,两种硫代砷酸盐中一部分砷被还原为三价砷,一部分砷取代矿物表面的硫原子与铁形成 Fe—As 键,最后一部分砷在矿物表面配位键结合形成配合物。

除了含铁矿物,无定形氢氧化铝也被用于硫代砷的吸附实验研究。一硫代砷酸盐在无定形氢氧化铝表面吸附效果同样弱于(亚)砷酸盐,吸附后大部分砷元素仍以硫代砷形态存在,少部分转化为(亚)砷酸盐形态,非定形氢氧化铝可以与硫代砷形成双核双配位键配合物<sup>[49]</sup>。

总结可知,硫代砷形态在吸附剂表面的吸附效果一般不如(亚)砷酸盐(黄铁矿吸附一硫代砷酸盐除外),说明硫代砷在地下水系统中可迁移更长的距离,其影响范围更广。从吸附机理看,硫代砷容易在某些矿物表面发生脱硫反应甚至取代反应,向水环境释放硫元素,影响周边水环境的化学组成;从污染治理看,若以吸附方式降低环境中硫代砷含量,须改善吸附效果并解决二次污染问题。

## 2 硫代砷的定量测试和地球化学模拟

### 2.1 用于硫代砷定量测试的天然水样品的保存

地下水样品保存不当是除了检测手段限制之外造成前人研究忽视硫代砷存在的另一原因。砷元素常见

无机形态测式水样品一般需要过滤、酸化(或加入 EDTA)和避光低温保存<sup>[50-52]</sup>。目的是阻止样品中的氧化还原状态发生改变,提高三价和五价砷测试的准确度。然而,如前文提到,若想保证样品中硫代砷形态不发生转化或沉淀,以上传统保存方法均不适用。

硫代砷的不稳定性主要体现在其对 pH、氧化还原电位等水环境条件的敏感性。若不进行现场分离和形态检测,目前主要的样品保存思路为隔离空气(氧气)、速冻低温保存,并尽快进行实验室检测。酸化操作可使样品中生成硫-砷化合物沉淀,影响溶解态砷的检测结果,且保存时氧气的进入也可能使硫代砷向(亚)砷酸盐转化<sup>[13]</sup>。部分已被证实可行的保存方案见表 1,现场速冻一般采用干冰或液氮,相比之下液氮速冻隔绝氧气效果更好。

### 2.2 标样制备

受硫代砷不稳定性和研究程度限制,硫代砷的标准样品尚未普及和商业生产。而无论对室内实验样品还是天然水样品进行检测,均须提前制备标准样品(现配现用),以绘制工作曲线。因此,标准样品的制备是完成硫代砷分离检测的必要条件。有实验研究发现,在三氧化二砷的氢氧化钠溶液中加入不同质量的硫单质并加热,通过控制加入硫单质的量、反应温度和反应时间可以实现三种硫代砷酸盐(除三硫带砷酸盐外)的合成<sup>[13, 26]</sup>;在氮气环境下向亚砷酸盐溶液中加入硫化钠溶液可合成三硫代亚砷酸盐<sup>[27]</sup>;关于三硫代砷酸盐,国外研究中出现了两种方案:一种是溶解已制备的四硫代砷酸盐晶体,向其中加入氯化钡晶体来重结晶获得三硫代砷酸盐<sup>[13]</sup>;另一种方案不制备三硫代砷酸盐标准物,通过检测其他硫代砷标准物溶于水后的溶液体系来提取三硫代砷酸盐的标准峰<sup>[27]</sup>。通过总结国外研究,王敏黛等<sup>[53]</sup>对硫代砷酸盐制备方法进行了研究和改进,成功合成了四种无机硫代砷酸盐标准样品。

表 1 硫代砷样品保存方法

Table 1 Sample storage for thioarsenic speciation analysis

保存方法	保存时间	介质
干冰速冻,顶空厌氧, -18 °C 低温保存,解冻立即检测 <sup>[16]</sup> 。	6-8 天	含硫化物地热水
先加入中性 EDTA,速冻,顶空厌氧,低温保存 <sup>[54]</sup> 。	11 天	富铁地下水
使用厌氧隔膜瓶,注射加压排气,放入 1% 乙醇溶液中隔绝氧气,低温 4 °C 保存 <sup>[55]</sup> 。	一周	实验室溶液、富铁地下水、含硫化物地下水

一硫代砷酸盐制备方法:将 5.00 g 三氧化二砷和

6.00 g 氢氧化钠溶于 20 mL 脱气水中,再向溶液中加入 1.44 g 单质硫,加热至 100 °C,并持续 2 h,之后在溶液还未冷却时马上使用孔径为 0.22 μm 的一次性滤头进行过滤,将滤液置于 4 °C 环境中冷却,然后放入真空干燥机进行干燥,干燥所得结晶先用无水乙醇冲洗,去除表面杂质,再溶解于脱气水中,加入乙醇使之再结晶,过滤并干燥,得到的晶体即一硫代砷酸钠(晶体化学结构式:Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>S·7H<sub>2</sub>O,溶液中存在形式 H<sub>n</sub>AsSO<sub>3</sub><sup>n-3</sup>)。

二硫代砷酸盐制备方法:将 5.00 g 三氧化二砷和 6.00 g 氢氧化钠溶于 20 mL 脱气水中,再向溶液中加入 5.76 g 单质硫,加热至 100 °C,并持续 4 h,之后在溶液还未冷却时马上使用孔径为 0.22 μm 的一次性滤头进行过滤,将滤液置于 4 °C 环境中冷却,然后放入真空干燥机进行干燥,干燥所得晶体即二硫代砷酸钠(晶体化学结构式:Na<sub>3</sub>AsO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O,溶液中存在形式 H<sub>n</sub>AsS<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>n-3</sup>)。

三硫代砷酸盐制备方法:将 0.2 g Na<sub>3</sub>As<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O 溶于 20 mL 0.1 M 氢氧化钠溶液中,待晶体完全溶解后,加入 0.244 g 氯化钡晶体(BaCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O),过滤并将滤液真空蒸干,得到晶体即三硫代砷酸钠(晶体化学结构式:Na<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>O·8H<sub>2</sub>O,溶液中存在形式: H<sub>n</sub>AsS<sub>3</sub>O<sup>n-3</sup>)。

四硫代砷酸盐制备方法:将 2.68 g 硫化钠与 1.35 g 氢氧化钠溶解于 100 mL 脱气水中,向混合溶液中加入 3.48 g 五硫化二砷,加入无水乙醇使其发生沉淀,将沉淀过滤、干燥,并重新溶解于 0.2 M 氢氧化钠溶液中,加入无水乙醇使其发生沉淀,将沉淀过滤、干燥,所得物质即为四硫代砷酸钠(晶体化学结构式:Na<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O;溶液中存在形式: H<sub>n</sub>AsS<sub>4</sub><sup>n-3</sup>)。

## 2.3 检测手段

### 2.3.1 紫外-可见(UV/VIS)分光光度法

紫外-可见(UV/VIS)分光光度法是在 190 ~ 1100 nm 的波长范围内测定物质的吸光度,由于不同物质具有不同的原子、分子和空间结构,每种物质对紫外-可见辐射光存在特定且固定的吸收光谱;在吸光度最大的波长上,浓度与吸光度可成正比关系,因此,紫外-可见分光光度法可用于鉴别物质种类和检测物质含量。然而,由于检测吸光度为样品中所有组分吸光度总和,该方法更适合于检测纯净的实验室样品,而不适用于存在大量未知干扰组分的天然水样品,如 V. P. Zakaznova-Herzog 等<sup>[56]</sup>用紫外-可见分光光度法采集了硫化物与砷元素混合溶液的吸收光谱,并在此基础上获取了重要的硫代亚砷酸盐电力平衡常数。含硫代砷的地下水样品一般含有多种砷形态和硫化物,

在未知所有组分吸收光谱的情况下,不适合采用紫外-可见分光光度法检测形态含量。

### 2.3.2 IC-ICP/MS 法

离子色谱-电感耦合等离子体质谱法(简称 IC-ICP/MS)是以离子色谱作为分离系统,电感耦合等离子体质谱作为检测系统,实现在线分离并检测含量的一种常用的联用系统。由于不同砷形态在色谱分离柱中的滞留时间不同,选用合适的色谱柱和淋洗条件可将砷的各形态加以分离,联用 ICP/MS 可实现在线检测信号值随时间的变化(图 1),利用积分计算面积,通过建立的标准曲线计算含量。作为室内检测手段,该方法结果稳定且精度较高,在硫代砷分析测试中较受青睐<sup>[13, 15, 19, 26]</sup>,表 2 总结了研究中证实可分离四种硫代砷酸盐的 IC 参数。

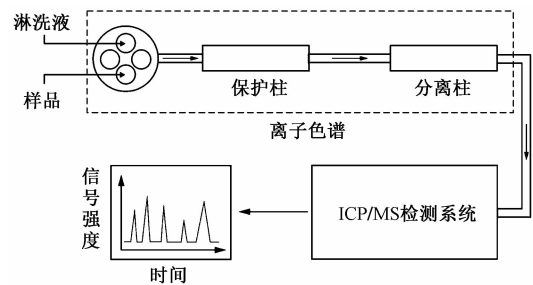


图 1 IC-ICP/MS 联用示意图

Fig. 1 Schematic diagram of IC-ICP/MS

### 2.3.3 IC-HG-AFS 法

该检测方法以离子色谱(IC)作为分离系统,以原子荧光光度计(HG-AFS)作为检测系统,与 IC-ICP/MS 方法相比只是更换了检测系统,采用含氢化物发生器的原子荧光光度计检测分离后各种硫代砷形态的含量。曾被 N. S. Keller 等用于冰岛地热水样品硫代砷的野外现场检测<sup>[17]</sup>。但有研究者认为采用 HG-AFS 作为检测装置,其酸性载流会造成硫代砷的沉淀,进而影响检测结果的准确性<sup>[25]</sup>。

### 2.3.4 XAS 法

X 射线吸收光谱(XAS)简要原理为在 X 射线穿过样品时,由于样品对 X 射线的吸收,光的强度会发生衰减,而这种衰减与样品的组成及结构密切相关,利用 X 射线入射前后信号变化可分析样品元素组成,电子态及微观结构等信息。在硫代砷研究中,该手段常被用于硫代砷吸附实验的表征,通过采集吸附在矿物表面的硫代砷 XAS 谱图,与标物的谱图对比可判断硫代砷在吸附过程中的形态和微观变化<sup>[48-49]</sup>;此外,XAS 方法也被用于检测溶液中砷的形态<sup>[17, 57]</sup>。由于

普通光源的 XAS 检测耗时长,信噪比差,已被淘汰,目前该检测手段须在同步辐射光源上进行。

表 2 离子色谱(IC)分离硫代砷形态参数设置

Table 2 Parameters of IC system for thioarsenate separation

仪器型号	DX-300 <sup>[13]</sup>	DX-500 <sup>[15, 19]</sup>	IC GP50 <sup>[18, 54]</sup> ICS 3000 SP <sup>[30, 38]</sup> ICS 2000 <sup>[27]</sup>	ICS 900 <sup>[53]</sup>
保护柱		IonPac AG16 (4 mm × 50 mm)		IonPac AG19 (4 mm × 50 mm)
分离柱		IonPac AS16 (4 mm × 250 mm)		IonPac AS19 (4 mm × 250 mm)
淋洗液和淋洗梯度	淋洗液 A: 0.0175 mM NaOH; 淋洗液 B: 0.1 mM NaOH; 梯度: 0 ~ 4 min: 100% A 4 ~ 12 min: 100% B 12 ~ 17 min: 100% A	淋洗液: 0.1 M NaOH; 梯度: 0 ~ 7 min: 20 mM 7 ~ 17 min: 20 mM → 100 mM 17 ~ 25 min: 100 mM 25 ~ 28 min: 20 mM	淋洗液: 0.1 M NaOH; 梯度: 0 ~ 7 min: 20 mM 7 ~ 17 min: 20 mM → 100 mM 17 ~ 25 min: 100 mM 25 ~ 28 min: 20 mM	淋洗液: 80 mM KOH; 梯度: 无
流速	1.0 mL/min	1.2 mL/min	1.2 mL/min	1.3 mL/min
进样体积	100 μL	1 mL	100 μL(据总砷含量)	200 μL
抑制器	ASRS-Ultra II	ASRS-Ultra 4-mm	ASRS-Ultra 4-mm	

2.4 地球化学模拟

地球化学模拟计算已成为水文地球化学领域的重要研究手段,在检测手段尚未成熟阶段或难以实现定量检测时,利用水文地球化学模拟可计算硫代砷形态和含量。水化学反应的化学热力学数据是得到可靠计算结果的基础,表 3 总结了国外实验研究获得的不同硫代砷形态在室温下(22 °C、25 °C)电离反应的化学热力学数据。该类数据须通过严格的实验条件和统计分析得到,以硫代亚砷酸盐的水解反应为例,Zakaznova-Herzog 和 Seward<sup>[56]</sup>在 22 °C 且绝对厌氧的密闭装置中使三价砷与硫化物反应,在采集了上百组不同 S/As 比例和不同波长区间溶液的紫外-可见光

谱之后,选择合适的 S/As 比例(确保硫代亚砷酸盐对吸光度贡献最大)和合适的波长范围(在某些波长范围内,HS<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> 等组分吸光度过高将覆盖目标组分的吸光度)进行试验,作者选用了 31 组 S/As > 4 的混合溶液在不同 pH 条件下 280 ~ 400 nm 波长区间的紫外-可见光谱,运用主成分分析法(PCA)确定混合溶液中存在的组分数目。通过合适的化学模型(考虑 pH,各组分电离反应,电荷守恒,质量守恒等)识别溶液中发生的电离反应类型和组分浓度,带入公式即可计算该条件下电离反应的平衡常数。该研究解释了整套实验方案的探索过程和选择依据,在实验合理性与数据准确性方面值得信任。

表 3 硫代砷形态的化学热力学数据(室温)

Table 3 Chemical thermodynamic data of thioarsenic species (room temperature)

砷形态	反应式	lgK	来源
一硫代砷酸盐	$H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsSO_3 + H_2O$	11.0	Helz 和 Tossel <sup>[58]</sup>
	$H_3AsSO_3 = H_2AsSO_3^- + H^+$	-3.3	Thilo 等 <sup>[59]</sup>
	$H_2AsSO_3^- = HAsSO_3^{2-} + H^+$	-7.2	Thilo 等 <sup>[59]</sup>
	$HAsSO_3^{2-} = AsSO_3^{3-} + H^+$	-11.0	Thilo 等 <sup>[59]</sup>
二硫代砷酸盐	$H_3AsSO_3 + H_2S = H_3AsS_2O_2 + H_2O$	0.1	Helz 和 Tossel <sup>[58]</sup>
	$H_3AsS_2O_2 = H_2AsS_2O_2^- + H^+$	2.4	Helz 和 Tossel <sup>[58]</sup>
	$H_2AsS_2O_2^- = HAsS_2O_2^{2-} + H^+$	-7.1	Thilo 等 <sup>[59]</sup>
	$HAsS_2O_2^{2-} = AsS_2O_2^{3-} + H^+$	-10.8	Thilo 等 <sup>[59]</sup>
三硫代砷酸盐	$H_3AsS_2O_2 + H_2S = H_3AsS_3O + H_2O$	3.5	Helz 和 Tossel <sup>[58]</sup>
	$H_3AsS_3O = H_2AsS_3O^- + H^+$	1.7	Helz 和 Tossel <sup>[58]</sup>
	$H_2AsS_3O^- = HAsS_3O^{2-} + H^+$	-1.5	Helz 和 Tossel <sup>[58]</sup>
	$HAsS_3O^{2-} = AsS_3O^{3-} + H^+$	-10.8	Thilo 等 <sup>[59]</sup>
四硫代砷酸盐	$H_3AsS_3O + H_2S = H_3AsS_4 + H_2O$	2.6	Helz 和 Tossel <sup>[58]</sup>
	$H_3AsS_4 = H_2AsS_4^- + H^+$	2.3	Helz 和 Tossel <sup>[58]</sup>
	$H_2AsS_4^- = HAsS_4^{2-} + H^+$	-1.5	Helz 和 Tossel <sup>[58]</sup>
	$HAsS_4^{2-} = AsS_4^{3-} + H^+$	-5.2	Thilo 等 <sup>[59]</sup>

续表 3

砷形态	反应式	lgK	来源
一硫代亚砷酸盐	$H_3AsO_3 + H_2S = H_3AsSO_2 + H_2O$	0.4	Helz 和 Tossel <sup>[58]</sup>
	$H_3AsSO_2 = H_2AsSO_2^- + H^+$	-3.8	Zakaznova-Herzog 和 Seward <sup>[56]</sup>
	$H_2AsSO_2^- = HAsSO_2^{2-} + H^+$	$\leq -13.5$	Zakaznova-Herzog 和 Seward <sup>[56]</sup>
	$HAsSO_2^{2-} = AsSO_3^{3-} + H^+$	$\leq -14$	Zakaznova-Herzog 和 Seward <sup>[56]</sup>
二硫代亚砷酸盐	$H_3AsSO_2 + H_2S = H_3AsS_2O + H_2O$	3.8	Helz 和 Tossel <sup>[58]</sup>
	$H_3AsS_2O = H_2AsS_2O^- + H^+$	-3.8	Zakaznova-Herzog 和 Seward <sup>[56]</sup>
	$H_2AsS_2O^- = HAsS_2O^{2-} + H^+$	-6.5	Zakaznova-Herzog 和 Seward <sup>[56]</sup>
	$HAsS_2O^{2-} = AsS_2O^{3-} + H^+$	-14	Zakaznova-Herzog 和 Seward <sup>[56]</sup>
三硫代亚砷酸盐	$H_3AsS_2O + H_2S = H_3AsS_3 + H_2O$	5.6	Helz 和 Tossel <sup>[58]</sup>
	$H_3AsS_3 = H_2AsS_3^- + H^+$	-3.77	Zakaznova-Herzog 和 Seward <sup>[56]</sup>
	$H_2AsS_3^- = HAsS_3^{2-} + H^+$	-6.53	Zakaznova-Herzog 和 Seward <sup>[56]</sup>
	$HAsS_3^{2-} = AsS_3^{3-} + H^+$	-9.29	Zakaznova-Herzog 和 Seward <sup>[56]</sup>

### 3 地下水环境中的硫代砷

#### 3.1 地热水中的硫代砷

地热水系统(特别是具备岩浆热源的地热水系统)是研究硫代砷的理想场所。对于岩浆热源型地热水系统,由于岩浆硫的输入,地热水中一般富硫化物,加上地球深部天然还原性环境,硫代砷得以形成并稳定存在。

中国岩浆热源型水热资源丰富,但有关地热水中硫代砷的研究甚少。郭清海等<sup>[28]</sup>在 2017 年云南腾冲热海热田地热水研究中检测出了硫代砷,是国内首篇报道地热水中硫代砷的研究。热海热田热泉种类丰富,地球化学特征(包括砷含量)差异很大,检测出的硫代砷形态包括一硫代砷酸盐、二硫代砷酸盐和三硫代砷酸盐。由于热泉成因差异,相对于主要成分为非地热流体的酸性热泉,砷元素明显富集于由热储流体直接上升溢流或少量混合非地热水(或蒸汽凝结水)的中性偏碱性热泉中。而由于含有较高的硫化物含量,大多数中性偏碱性热泉中的砷元素主要以硫代砷形态存在,占总砷含量的 21.9% ~ 77.7%。此外,在所有中性偏碱性热泉中,总砷以及硫代砷分布在南北向主断裂上的含量较高,分布于东西向次断裂上的相应含量较低,揭示了浅层非地热水和蒸汽凝结水混合作用的影响。该研究表明,地热水的成因、硫化物含量、pH 值以及氧化还原状态均是影响热海热田硫代砷含量的重要因素。

美国黄石国家公园温泉水是典型的来自岩浆热源的地热水,德国研究者 B. Planer-Friedrich 等<sup>[16]</sup>在黄

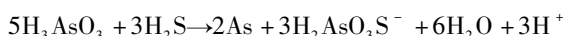
石公园地热水样品中检测出了一硫代砷酸盐、二硫代砷酸盐、三硫代砷酸盐以及四硫代砷酸盐,并发现中性偏碱性地热水中硫代砷占总砷百分比高达 83%。值得一提的是,该研究首次采用了硫代砷样品的直接干冰速冻并储存于 -20 °C 环境中的保存方法。该保存方案使各硫代砷形态含量均得到了一定时效的保持,但仍须尽快检测,其中四硫代砷酸盐在 3 d 后降低至检出限以下,三硫代砷酸盐逐渐向一或二硫代砷酸盐转化,而一硫代砷酸盐含量随时间逐渐升高。从地球化学行为来看,在黄石公园温泉排水排泄路径中硫代砷首先转化为亚砷酸盐,待该过程完成后,亚砷酸盐被转化为砷酸盐,且两次转化均可能有微生物作用的参与。B. Planer-Friedrich 通过对黄石公园地热水样品进行统计学分析发现,高硫代砷含量与源头温度,低氧化还原电位,低含量溶解氧,高硫化物含量,低硫代硫酸盐含量以及高 pH 值正相关。

冰岛作为大西洋中脊地热的典型地热区,蕴含着丰富的地热资源。N. S. Keller 等<sup>[17]</sup>曾利用离子色谱联用原子荧光光度计在冰岛三处地热区实现了针对硫代砷的野外现场采样与检测分析,检测出的硫代砷形态包括:三硫代亚砷酸盐,一硫代砷酸盐,二硫代砷酸盐,三硫代砷酸盐以及四硫代砷酸盐。通过分析,发现硫代砷含量的主控因素为硫化物含量和 pH 值,与其他研究结论基本一致。

综上,在地热水环境中,除一硫代砷酸盐可存在于酸性热泉外,其他硫代砷形态主要存在于中性、偏碱性热泉中。在地热水排泄到地表后,硫代砷含量将逐渐降低,最终转化为(亚)砷酸盐。

### 3.2 浅层地下水中的硫代砷

除地热水外,浅层地下水中也可能形成硫代砷。2005年,某处受亚硫酸盐污染的地下水样品在砷的IC-ICP/MS检测中发现一处特征峰出峰时间比(亚)砷酸盐的出峰时间晚,且使用氮气气提后的样品砷含量并未降低,S. Stauder等<sup>[13]</sup>认为样品中可能含有硫代砷。在配制了硫代砷标准物质,对比了样品的IC-ICP/MS图谱与标准物质图谱后,最终确定该污染场地地下水含有硫代砷。该研究认为,硫代砷的形成应归功于在富含硫化物、还原性环境下的三价砷发生歧化反应,生成五价的硫代砷酸盐和单质砷,反应式如下:



另外,S. Stauder等提出硫代砷含量与水体的pH值和含氧量有关,与后来研究结论吻合。除此之外,E. Suess等<sup>[54]</sup>在捷克某自然保护区内矿泉水中也发现了硫代砷,是首次在富铁地下水发现硫代砷。

综上,浅层地下水也可能为硫代砷形态提供形成和存在的必要条件。浅层地下水与人类活动息息相关,开展浅层地下水硫代砷的研究对砷污染治理和周边居民健康安全有重要意义。

## 4 总结与展望

(1)在形态方面,已有的报道覆盖了所有硫代砷酸盐和硫代亚砷酸盐形态,硫代砷在水环境中的形成和稳定存在受pH值,氧化还原电位,硫化物含量以及微生物作用等诸多因素影响。

(2)在毒性方面,无机硫代砷的毒性普遍弱于(亚)砷酸盐,但甲基硫代砷可能表现出较强的生物毒性。在地下水环境中,硫代砷的释放、形成和脱硫转化过程时刻进行,某些微生物的活动可对其产生显著影响。

(3)在吸附方面,硫代砷在含铁矿物表面可发生一定比例的脱硫反应、置换反应,其吸附多是以配位键方式在含铁矿物表面形成配合物;硫代砷在铁的硫化物和氧化物矿物表面的吸附性一般弱于(亚)砷酸盐形态,因此具有更强的迁移性。在样品保存方面,天然水用于硫代砷形态检测的样品,短期内可采用过滤、速冻、厌氧、低温保存。

(4)在检测方面,硫代砷纯净样品的形态检测和分析可采用紫外可见分光光度法,天然水样品多采用离子色谱进行形态分离,连用ICP-MS或AFS进行定量检测,此外,X射线吸收光谱分析可反映硫代砷原子层面的结构信息,多应用于吸附研究。在难以进行定量检测情况下,利用地球化学模拟可获得理论上硫代

砷的形态和含量信息。

我国地热区数量多,分布广,为硫代砷的形成、存在和场地研究提供了良好条件。地下水中硫代砷的形成、释放、脱硫转化和吸附机理是解释硫代砷“从哪里来,到哪里去”的理论支撑,也是探索地下水中砷循环的重要分支,有巨大研究价值。野外样品中硫代砷形态的保持和现场检测技术的更新可为该领域野外研究提供更大的发挥空间,值得进一步探索。

### 参考文献:

- [1] 董一慧,马腾,周舒晗,等. 涂铁石英砂去除水中As(V)的实验研究[J]. 水文地质工程地质, 2015, 42(2): 126 - 131. [DONG Y H, MA T, ZHOU S H, *et al.* Experimental study of removal of As(V) from water with iron oxide-coated sand[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2015, 42(2): 126 - 131. (in Chinese)]
- [2] KARIM M M. Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh[J]. Water Research, 2000, 34(1): 304 - 310.
- [3] 沈萌萌,郭华明,李晓萌,等. 高砷含水层沉积物含铁矿物特性及其对砷的水文地球化学作用[J]. 水文地质工程地质, 2017, 44(2): 1 - 7. [SHEN M M, GUO H M, LI X M, *et al.* Characteristics of Fe oxide minerals and their roles in arsenic hydro geochemistry in high arsenic aquifer sediments[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2017, 44(2): 1 - 7. (in Chinese)]
- [4] WEN B, ZHOU A, ZHOU J, *et al.* Coupled S and Sr isotope evidences for elevated arsenic concentrations in groundwater from the world's largest antimony mine, Central China[J]. Journal of Hydrology, 2018, 557: 211 - 221.
- [5] DENG Y M, WANG Y X, MA T, *et al.* Speciation and enrichment of arsenic in strongly reducing shallow aquifers at western Hetao Plain, northern China. [J]. Environmental Geology, 2009, 56(7): 1467 - 1477.
- [6] 张扬,郭华明,贾永峰,等. 内蒙古河套平原典型高砷区地下水中砷的演化规律[J]. 水文地质工程地质, 2017, 44(2): 15 - 22. [ZHANG Y, GUO H M, JIA Y F, *et al.* Geochemical evolution of high arsenic groundwater in a typical area of the Hetao Basin, Inner Mongolia [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2017, 44(2): 15 - 22. (in Chinese)]
- [7] ACHARYYA S K, CHAKRABORTY P, LAHIRI S,



- et al.* Arsenic poisoning in the Ganges delta. [J]. Nature, 1999,401:546 – 547.
- [ 8 ] KAPAJ S, PETERSON H. Human health effects from chronic arsenic poisoning: a review. [J]. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng, 2006,41 (10):2399 – 2428.
- [ 9 ] DEB D, BISWAS A, GHOSE A, *et al.* Nutritional deficiency and arsenical manifestations: a perspective study in an arsenic-endemic region of West Bengal, India. [J]. Public Health Nutrition, 2013, 16(9): 1644 – 1655.
- [10] GONG Z, LU X, MA M, *et al.* Arsenic speciation analysis[J]. Talanta, 2002,58(1):77 – 96.
- [11] NG J C, WANG J, SHRAIM A. A global health problem caused by arsenic from natural sources[J]. Chemosphere, 2003,52(9):1353 – 1359.
- [12] LIU L, HE B, YUN Z, *et al.* Speciation analysis of arsenic compounds by capillary electrophoresis on-line coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry using a novel interface [J]. Journal of Chromatography A, 2013,1304(16):227 – 233.
- [13] STAUDER S, RAUE B, SACHER F. Thioarsenates in sulfidic waters [J]. Environmental science & technology, 2005,39(16):5933 – 5939.
- [14] HOLLIBAUGH J T, CARINI S, GURLEYUK H, *et al.* Arsenic speciation in Mono Lake, California: Response to seasonal stratification and anoxia [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2005, 69(8): 1925 – 1937.
- [15] WALLSCHLAGER D, STADEY C J. Determination of (oxy) thioarsenates in sulfidic waters[J]. Analytical chemistry, 2007,79(10):3873 – 3880.
- [16] PLANER-FRIEDRICH B, LONDON J, MCCLESKEY R B, *et al.* Thioarsenates in geothermal waters of Yellowstone National Park: determination, preservation, and geochemical importance [J]. Environmental science & technology, 2007,41(15): 5245 – 5251.
- [17] KELLER N S, STEFANSSON A, SIGFUSSON B. Arsenic speciation in natural sulfidic geothermal waters[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 142:15 – 26.
- [18] SUESS E, PLANER-FRIEDRICH B. Thioarsenate formation upon dissolution of orpiment and arsenopyrite [J]. Chemosphere, 2012,89(11):1390 – 1398.
- [19] WILKIN R T, WALLSCHLAGER D, FORD R G. Speciation of arsenic in sulfidic waters [J]. Geochemical Transactions, 2003,4(1):1.
- [20] RADER K J, DOMBROWSKI P M, FARLEY K J, *et al.* Effect of thioarsenite formation on arsenic (III) toxicity[J]. Environmental toxicology and chemistry, 2004, 23(7):1649 – 1654.
- [21] FRICKE M, ZELLER M, CULLEN W, *et al.* Dimethylthioarsinic anhydride: a standard for arsenic speciation[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 583(1): 78 – 83.
- [22] YATHAVAKILLA S K V, FRICKE M, CREED P A, *et al.* Arsenic speciation and identification of monomethylarsonous acid and monomethylthioarsonic acid in a complex matrix[J]. Analytical Chemistry, 2008,80(3):775 – 782.
- [23] HELZ G R, TOSSELL J A, CHARNOCK J M, *et al.* Oligomerization in As (III) sulfide solutions: Theoretical constraints and spectroscopic evidence [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1995, 59(22): 4591 – 4604.
- [24] PLANER-FRIEDRICH B, FISHER J C, HOLLIBAUGH J T, *et al.* Oxidative transformation of trithioarsenate along alkaline geothermal drainages-abiotic versus microbially mediated processes [J]. Geomicrobiology Journal, 2009,26(5):339 – 350.
- [25] PLANER-FRIEDRICH B, WALLSCHLAGER D. A critical investigation of hydride generation-based arsenic speciation in sulfidic waters [J]. Environmental Science & Technology, 2009,43(13): 5007 – 5013.
- [26] SCHWEDT G, RIECKHOFF M. Separation of thio- and oxothioarsenates by capillary zone electrophoresis and ion chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1996,736(1 – 2):341 – 350.
- [27] KELLER N S, STEFANSSON A, SIGFUSSON B. Determination of arsenic speciation in sulfidic waters by ion chromatography hydride-generation atomic fluorescence spectrometry (IC-HG-AFS) [J]. Talanta, 2014,128:466 – 472.
- [28] GUO Q, PLANER-FRIEDRICH B, LIU M, *et al.* Arsenic and thioarsenic species in the hot springs of the Rehai magmatic geothermal system, Tengchong volcanic region, China[J]. Chemical Geology, 2017, 453:12 – 20.
- [29] 庄亚芹,郭清海,刘明亮,等. 高温富硫化物热泉中硫代砷化物存在形态的地球化学模拟——以云南腾冲热海水热区为例[J]. 地球科学, 2016,41(9):1499 – 1510. [ZHUANG Y Q, GUO Q H, LIU

- M L, *et al.* Geochemical Simulation of Thioarsenic Speciation in High-Temperature, Sulfide-Rich Hot Springs: A Case Study in the Rehai Hydrothermal Area, Tengchong, Yunnan[J]. *Earth Science*, 2016, 41(9):1499 – 1510. (in Chinese)]
- [30] CORNELIA H, BRITTA P. Thioarsenate transformation by filamentous microbial mats thriving in an alkaline, sulfidic hot spring[J]. *Environmental science & technology*, 2012, 46(8):4348 – 4356.
- [31] HUG K, MAHER W A, FOSTER S, *et al.* Experimental evaluation of sampling, storage and analytical protocols for measuring arsenic speciation in sulphidic hot spring waters [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 130:162 – 167.
- [32] WU G, HUANG L, JIANG H, *et al.* Thioarsenate formation coupled with anaerobic arsenite oxidation by a sulfate-reducing bacterium isolated from a hot spring [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017(8):1336.
- [33] HUGHES M F. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action[J]. *Toxicology Letters*, 2002, 133(1):1.
- [34] CHOONG T S Y, CHUAH T G, ROBIAH Y, *et al.* Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview[J]. *Desalination*, 2007, 217(1): 139 – 166.
- [35] 陈保卫, 那仁满都拉, 吕美玲, 等. 砷的代谢机制、毒性和生物监测[J]. *化学进展*, 2009, 21(2): 474 – 482. [CHEN B W, NARANMANDURA H, LYU M L, *et al.* Metabolism, Toxicity, and Biomonitoring of Arsenic Species [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2): 474 – 482. (in Chinese)]
- [36] JOMOVA K, JENISOVA Z, FESZTEROVA M, *et al.* Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease. [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2015, 31(2):95 – 107.
- [37] PLANER FRIEDRICH B, FRANKE D, MERKEL B, *et al.* Acute toxicity of thioarsenates to *Vibrio fischeri* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(10): 2027 – 2035.
- [38] PLANER-FRIEDRICH B, KUHNLENZ T, HALDER D, *et al.* Thioarsenate toxicity and tolerance in the model system *Arabidopsis thaliana*[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12):7187 – 7196.
- [39] HUA N, NORIYUKI SUZUKI A, SUZUKI K T. Trivalent arsenicals are bound to proteins during reductive methylation [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2006, 19(8):1010.
- [40] KUBACHKA K M, KOHAN M C, HERBINDAVIS K, *et al.* Exploring the in vitro formation of trimethylarsine sulfide from dimethylthioarsinic acid in anaerobic microflora of mouse cecum using HPLC-ICP-MS and HPLC-ESI-MS. [J]. *Toxicology & Applied Pharmacology*, 2009, 239(2):137 – 143.
- [41] RAAB A, WRIGHT S H, JASPARS M, *et al.* Pentavalent arsenic can bind to biomolecules. [J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 46(15):2594 – 2597.
- [42] YEHIAYAN L, PATTABIRAMAN M, KAVALLIERATOS K, *et al.* Speciation, formation, stability and analytical challenges of human arsenic metabolites. [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(10): 1397 – 1405.
- [43] MANDAL B K, SUZUKI K T, ANZAI K, *et al.* A SEC-HPLC-ICP MS hyphenated technique for identification of sulfur-containing arsenic metabolites in biological samples [J]. *Journal of Chromatography B Analytical Technologies in the Biomedical & Life Sciences*, 2008, 874(1):64 – 76.
- [44] NARANMANDURA H, SUZUKI K T. Formation of dimethylthioarsenicals in red blood cells. [J]. *Toxicology & Applied Pharmacology*, 2008, 227(3): 390 – 399.
- [45] SUZUKI K T, LWATA K, HUA N, *et al.* Metabolic differences between two dimethylthioarsenicals in rats [J]. *Toxicology & Applied Pharmacology*, 2007, 218(2):166 – 173.
- [46] SUN Y, LIU G, CAI Y. Thiolated arsenicals in arsenic metabolism: Occurrence, formation, and biological implications [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 49:59 – 73.
- [47] RAVEN K P, AMITA JAIN A, LOEPPERT R H. Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(3): 344 – 349.
- [48] COUTURE R, ROSE J, KUMAR N, *et al.* Sorption of arsenite, arsenate, and thioarsenates to iron oxides and iron sulfides: A kinetic and spectroscopic investigation [J]. *Environmental science & technology*, 2013, 47(11):5652 – 5659.
- [49] XIAO F, WANG S, XU L, *et al.* Adsorption of monothioarsenate on amorphous aluminum hydroxide under anaerobic conditions [J]. *Chemical Geology*, 2015, 407:46 – 53.

发展在生态系统、能源、粮食安全、气候变化、人类健康、城市、采矿业中的水文地质。加强水文地质调查和地下水监测,积极探索和开发具有自主知识产权的设备工具、技术方法和模型软件。

强化综合运用遥感、物探、地面调查、监测等技术手段,充分考虑水循环特征,以及水资源与生态、土地利用等相互关系,分析水资源平衡及其影响因素,为水资源确权登记和科学管理提供支撑,为国土空间用途管制和生态保护修复提供依据。

推进地热能和其它清洁能源调查评价和勘查开发,打好蓝天保卫战,强化石漠化、沙漠化治理和矿山环境修复的水文地质管理。水文地质学家应服务于山水林田湖草系统治理,在建设生态文明中发挥应有作用。

#### 参考文献:

[ 1 ] STRUCKMEIER W, HOWARD K, CHILTON J. The International Association of Hydrogeologists (IAH): reflecting on 60 years of contributions to groundwater science and water management [ J ]. *Hydrogeology*

*Journal*, 2016, 24(5):1069 - 1086.

[ 2 ] LAURENCE CHERY, GHISLAIN DE MARSILY. *Aquifer systems management: Darcy's Legacy in a world of impending water shortage* [ C ]. London: Taylor & Francis Group, 2007.

[ 3 ] 藉传茂,侯景岩,王兆馨. 世界各国地下水开发和管理合作指南 [ M ]. 北京:地震出版社, 1996. [ JI C M, HOU J Y, WANG Z X. *Groundwater development in the world and guidelines for international cooperation* [ M ]. Beijing: Seismological Press, 1996. (in Chinese) ]

[ 4 ] HAN Z S, NI Z S. International Association of Hydrogeologists and China [ J ]. *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 2017, 5(3): 303 - 310.

[ 5 ] International Association of Hydrogeologists. *Strategic overview series*, 2019 [ Z/OL ]. [ 2019 - 04 - 10 ] <https://iah.org/education/professionals/strategic-overview-series>

编辑:汪美华

(上接第 141 页)

[ 50 ] MCCLESKEY R B, NORDSTROM D K, MAEST A S. Preservation of water samples for arsenic (III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results [ J ]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(7):995 - 1009.

[ 51 ] SMIEJA J A, WILKIN R T. Preservation of sulfidic waters containing dissolved As (III) [ J ]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004, 5(6):913 - 916.

[ 52 ] KUMAR A R, RIYAZUDDIN P. Preservation of inorganic arsenic species in environmental water samples for reliable speciation analysis [ J ]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29(10):1212 - 1223.

[ 53 ] 王敏黛,郭清海,郭伟,等. 硫代砷化物的合成、鉴定和定量分析方法研究 [ J ]. *分析化学*, 2016, 44(11):1715 - 1720. [ WANG M D, GUO Q H, GUO W, *et al.* Study on synthesis, identification and quantitative analysis of thioarsenics [ J ]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(11): 1715 - 1720. (in Chinese) ]

[ 54 ] SUESS E, WALLSCHLAGER D, PLANER-FRIEDRICH B. Stabilization of thioarsenates in iron-rich waters [ J ]. *Chemosphere*, 2011, 83(11):1524 - 1531.

[ 55 ] SUESS E, MEHLHORN J, PLANER-FRIEDRICH B. Anoxic, ethanolic, and cool-An improved method for thioarsenate preservation in iron-rich waters [ J ]. *Applied Geochemistry*, 2015, 62:224 - 233.

[ 56 ] ZAKAZNOVA-HERZOG V P, SEWARD T M. A spectrophotometric study of the formation and deprotonation of thioarsenite species in aqueous solution at 22 °C [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 83:48 - 60.

[ 57 ] BOSTICK B C, FENDORF S, BROWN G E. In situ analysis of thioarsenite complexes in neutral to alkaline arsenic sulphide solutions [ J ]. *Mineralogical Magazine*, 2005, 69(5):781 - 795.

[ 58 ] HELZ G R, TOSSELL J A. Thermodynamic model for arsenic speciation in sulfidic waters: A novel use of ab initio computations [ J ]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(18):4457 - 4468.

[ 59 ] THILO E, HERTZOG K, WINKLER A. Über Vorgänge bei der Bildung des Arsen(V)-sulfids beim Ansäuern von Tetrathioarsenatlösungen [ J ]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1970, 373(2): 111 - 121.

编辑:张若琳