

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20130227002

汤洁, 卞建民, 李昭阳, 等. 中国饮水型砷中毒区的水化学环境与砷中毒关系[J]. 生态毒理学报, 2013, 8(2): 222-229

Tang J, Bian J M, Li Z Y, et al. Relationship between hydrochemical environment and arsenism in areas with arsenic poisoning drinking water in China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(2): 222-229 (in Chinese)

## 中国饮水型砷中毒区的水化学环境与砷中毒关系

汤洁<sup>1,\*</sup>, 卞建民<sup>1</sup>, 李昭阳<sup>1</sup>, 王农<sup>2</sup>, 张楠<sup>1</sup>, 张豪<sup>1</sup>

1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130012

2. 吉林省国土规划研究室, 长春 130051

**摘要:** 中国各饮水型砷中毒区的水化学特点受沉积环境和气候因素所控制, 砷中毒的流行和发病程度与其地下水的水化学环境、水中砷的形态和价态有密切联系。在实地考察监测和对台湾、新疆、内蒙古、山西、吉林饮水型砷中毒病区环境和地下水水化学特征总结的基础上, 系统分析了饮水水源中总 As、As(III)、甲基砷、腐植酸与砷中毒的关系, 揭示了不同病区病情差异的原因。研究表明, 除台湾外, 各砷中毒区均分布在干旱半干旱区; 各病区多分布在沉积盆地中心或平原内相对低洼的地带, 饮用的地下水均取自中新生代地层; 砷中毒病情不仅与总砷含量有明显的剂量-效应关系, 还与 As(III)和甲基砷的浓度直接相关。台湾、内蒙古和山西病区地下水为富含有机质的复杂还原环境, 水中不仅 As(III)含量高, 且检出有机物、腐植酸和甲基砷, 新疆和吉林病区地下水为以无机砷中 As(V)为主的氧化环境, 吉林病区未检测出甲基砷, 这是新疆与吉林病区患病率较低的主要原因。研究成果可为区域防病改水、砷中毒的预报提供重要技术支撑。

**关键词:** 饮水水源; 水化学环境; 砷; 价态; 甲基砷; 腐植酸; 砷中毒

文章编号: 1673-5897(2013)2-222-08 中图分类号: X131.2; R994.6 文献标识码: A

## Relationship between Hydrochemical Environment and Arsenism in Areas with Arsenic Poisoning Drinking Water in China

Tang Jie<sup>1,\*</sup>, Bian Jianmin<sup>1</sup>, Li Zhaoyang<sup>1</sup>, Wang Nong<sup>2</sup>, Zhang Nan<sup>1</sup>, Zhang Hao<sup>1</sup>

1. College of Environment and Resource, Jilin University, Changchun 130021, China

2. Research Office of Jilin Provincial Land Planning, Changchun 130051, China

Received 27 February 2013 accepted 17 March 2013

**Abstract:** Hydrochemical characteristic of drinking water in arsenism areas, is dominated by depositional environment and climatic factor in China. The arsenism prevalence and disease extent are closely related with its groundwater hydrochemical environment, arsenic morphology and valence. Based on field investigation, samples detection and analysis of the environment and groundwater hydrochemical characteristics of drinking water type arsenism areas were carried out on Jayi and Nantai County of Taiwan Province, Kuitun City of the Xinjiang Uygur Autonomous Region, the Yellow River Hetao Plain in Inner Mongolia Autonomous Region, Datong City of Shanxi Province and the western of Jilin Province. The relationship between arsenism and total arsenic, As(III), monomethyl arsine and humic acid were analyzed in different areas and the reasons for the differences

收稿日期: 2013-02-27 录用日期: 2013-03-17

基金项目: 中国地质调查局项目(1212010634701); 吉林省地质调查局项目(1212010511208); 吉林省环境保护厅项目(20070101)

作者简介: 汤洁(1957-), 女, 教授, 博士, 研究方向为环境与健康, 生态环境系统理论与技术, E-mail: tangjie@jlu.edu.cn

of disease extent between arsenism areas were discussed. Results showed that the arsenism areas are distributed in the arid and semi-arid area except Taiwan. The illness areas are mainly located in the center of sedimentary basins and low-lying areas of plain, where the drinking groundwater is taken from Mesozoic and Cenozoic layer. A significant dose-response relation was observed between disease condition of arsenism and the total arsenic levels as well as the contents of As(III) and monomethyl arsine. Not high content of As(III) and organic matter, but humic acid and monomethyl arsine were detected in groundwater in Taiwan, Inner Mongolia and Shanxi where the groundwater is in complex organic-rich reduction environment. By contrast, the high arsenic groundwater in Xinjiang and Jilin are in oxidation environment mainly with inorganic arsenic As(V), which is the main reason for the low prevalence in these areas. The researches provide important technical support for regional disease prevention and water improvement and forecasting of arsenism.

**Keywords:** drinking water sources; water chemical environment; arsenic; monomethyl arsine; humic acid; arsenism

中国幅员辽阔,自然环境复杂,饮水型砷中毒主要分布在台湾、新疆、内蒙古、山西和吉林等地,具有分布广、危害大的特点。饮水型砷中毒是环境砷中毒的主要类型,目前在中国发现饮水型砷中毒主要有原生型(地方性砷中毒)和人为污染型,且以饮用高砷地下水为多。地下水中砷的迁移和富集与沉积环境、水文地质条件和水化学环境等关系密切。开展中国高砷区水化学环境与砷中毒关系研究,对于有针对性的实施安全饮水工程,防治砷中毒的流行意义重大。鉴于地方性砷中毒分布广,影响人群多,本文着重分析与沉积环境有关的地方性砷中毒区水化学环境与砷中毒的关系。

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 研究区域

研究区域包括中国主要饮水型砷中毒区,即台湾、新疆、内蒙古、山西和吉林。作者曾亲自考察了台湾、新疆、内蒙古和吉林砷中毒区,并在内蒙古和吉林开展了较为深入的研究工作。

### 1.2 样品采集与处理

在内蒙古河套平原砷中毒区随机取水样 161 份,进行了总 As、As(V)、As(III)含量的测定。从中选择了 98 个水样进行了腐植酸的测定,另外选择了 12 个重病村和特重病村的水样进行了一甲基砷(MMA)和二甲基砷(DMA)的测定,用 2 个非病区水样作对照。在吉林病区采集地下水样品 186 份,测试了总 As、As(V)和 As(III)含量,选取了有代表性的潜水和承压水 9 个样品进行了甲基砷的测试。

采用瞬时采样法采集水样,取样前装样瓶用体积分数为 10%的  $\text{HNO}_3$  浸泡 3 d,再用自来水和蒸馏水冲洗干净。取样时先用待取水洗涤装样瓶和塞子 3~5 次,随后加入 10 mL 体积分数为 10%的

$\text{HNO}_3$  摇匀。样品贮存于容积为 1.5 L 的带内塞螺口的聚乙烯塑料瓶中,石蜡密封。

水中 As(III)和 As(V)的测定:取一定量水样用盐酸酸化,加硫脲—抗坏血酸使 As(V)还原成 As(III),然后用硼氢化钾氢化致 As(III)转化成  $\text{AsH}_3$ ,后又在石英炉中热解成  $\text{As}^0$ ,用原子荧光光度计测定(AFS9730 全自动双道原子荧光光度计,北京海光仪器公司)总砷含量。用磷酸盐将水样的 pH 调到 6.5,用原子荧光测定 As(III)含量,此时 As(V)不构成干扰。用总 As 减去 As(III)即得 As(V)含量。

水中 MMA 和 DMA 的分离、富集与测定:取 1 L 水样,用氨水和乙酸—乙酰胺缓冲溶液调节 pH 约为 4.7,过阴离子(717)交换柱,先用低浓度(pH = 4.7)缓冲液洗脱 As(III)和 DMA,后用高浓度缓冲溶液(pH = 4.7)洗脱 MMA,并收集体积 30 mL;同样,取 1 L 水样用乙酸酸化,过阳离子(732)交换柱,此时 DMA 被树脂吸附,As(V)、As(III)和 MMA 被排出,用氨水洗脱 DMA,收集体积 30 mL。用三酸(硝酸、高氯酸、硫酸)消解有机砷成无机砷,用原子荧光法分别测定 MMA 和 DMA。

水中腐植酸的测定:采用福林试剂—分光光度法。在野外用 250 mL 的蒸发皿,注入 100 mL 的水样,用水浴进行低温(60°C)蒸发,将其附着物用  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  浸提后进行测定。天然水中的腐植酸是含有 -OH、- $\text{OCH}_3$ 、-COOH 等功能团的大分子有机化合物。其中 -OH 功能团具有很大的化学活性,采用福林试剂方法可以测定具有 -OH 功能团的腐植酸含量。所有样品均委托吉林大学测试科学实验中心完成。

## 2 结果(Results)

### 2.1 主要饮水型砷中毒病区的环境特征

中国饮水型地方性砷中毒(以下简称砷中毒)的

分布具有明显的地方性,病区在沉积环境上其共性特征。林年丰等<sup>[1]</sup>按其分布区的沉积环境,将砷中毒病区划分为中新生代断陷盆地型、新生代滨海平原型和第四纪冲洪积平原型3种类型。中新生代断陷盆地型以内蒙古、山西和吉林为代表,分布广,影响范围大;新生代滨海平原型以台湾嘉义、南台地区为代表;第四纪冲洪积平原型以新疆奎屯为代表。各病区环境特征见表1。

位于台湾岛西南部的南台县和嘉义县是中国最早发现砷中毒的地区,该区气候湿润,为滨海相沉积的还原环境。在20世纪50年代,当地居民将水井打在淤泥质沉积层中,水砷含量为0.24~1.8 mg·L<sup>-1</sup>,井水不但砷含量高,而且富含有机物质。在

对10万人的流行病学调查中,检出砷中毒患病率为27.37%,其中乌脚病患者为0.86%,高黑色素沉着18.35%,角化过度7.10%,皮肤癌1.06%<sup>[2]</sup>。

1980年后,在新疆奎屯市兵团垦区证实了砷中毒的流行。垦区位于天山北麓、准噶尔盆地西南部的山前冲洪积倾斜平原,气候干旱,蒸发强烈。该区饮用深井水的水砷含量在0.03~0.86 mg·L<sup>-1</sup>之间波动,砷中毒的检出率主要发生在饮水砷含量为0.185~0.850 mg·L<sup>-1</sup>的人群中,水砷含量大于0.4 mg·L<sup>-1</sup>的人群砷中毒检出率明显增加,小于0.2 mg·L<sup>-1</sup>的人群未发现砷中毒现象。奎屯垦区地下水中不仅砷含量高,矿化度(TDS)和F含量也较高,导致砷中毒和地氟病流行。对饮高砷水区居民摄入砷源进行分析

表1 中国主要饮水型砷中毒病区环境特征

Table 1 Environmental characteristic of main arsenism areas of drinking water in China

省份	台湾	新疆	内蒙古	山西	吉林
地形地貌	滨海平原	山前冲积倾斜平原	黄河冲湖积平原	内陆型湖盆	松嫩平原内陆盆地核心区
沉积环境	新生代滨海相沉积,为青灰色砂质泥岩, Q <sub>4</sub> 以来沉积了海陆交互相的粉砂、有机淤泥	第四纪冲、洪积物发育,多为亚粘土、亚砂土及粉细砂地层,局部有粘土夹层	断陷盆地,沉积了巨厚的中生代内陆湖相地层, Q <sub>3</sub> ~Q <sub>4</sub> 河湖相地层发育,为粉细砂、粘土和粘土,夹有灰黑色淤泥质	断陷盆地,为中、下更新世厚层灰绿、灰黑色湖积物和由粘土、粉砂土组成的淤泥层湖滨相沉积物	中、新生代松辽巨型断陷盆地的一部分,区内沉积了巨厚的内陆河湖相沉积。受构造和断裂控制,在局部形成高砷富集区
气候水文	亚热带湿润区,年均降水量1 650 mm	干旱区,年均降水量177 mm,蒸发量1 758 mm	干旱区,年均降水量180~220 mm,蒸发量2 000~2 500 mm	半干旱区,年均降水量400 mm,蒸发量1 880 mm	半干旱区,年均降水量400 mm,蒸发量1 800 mm
饮水水源	地下水	地下水	地下水	地下水	地下水
水化学特点	水中Na <sup>+</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、As、CO <sub>2</sub> 、CH <sub>4</sub> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 等较高,为富含有机质和发荧光物质的还原环境	矿化度(TDS)、Na <sup>+</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、F <sup>-</sup> 、As较高,As(III)占总As比值小于10%,为氧化环境	TDS、Na <sup>+</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、F <sup>-</sup> 、As、腐植酸等较高,为富含有机质、H <sub>2</sub> S、CH <sub>4</sub> 气体的还原环境	为富含腐殖质的还原环境,以HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 型为主,TDS小于1 g·L <sup>-1</sup>	TDS小于1.0 g·L <sup>-1</sup> ,pH值7~8.8,HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Na型水;As(III)/总As小于18%,为氧化环境
砷中毒流行特点	20世纪20—30年代主要饮用地表水或浅井水,砷中毒罕见;1946年以后改用深井水,砷中毒严重流行	20世纪50年代末饮高氟(F)浅井水,氟中毒流行;60年代中逐渐开始打防氟深井;80年代初调查氟中毒时发现砷中毒	20世纪80年代饮地表水或浅井水,砷中毒少见;80年代以后改用深层水(15~20 m),砷中毒流行	20世纪80年代中期至90年代初,因干旱河道断流、地下水位下降等原因,浅水井改为深30 m左右的井水,1994年确定为饮水型砷中毒区	1995年首次报导地方性砷中毒;由于潜水F高,80年代末开展大规模的防氟改水工程,开采第四纪下更新统承压水,部分地区承压水中水砷含量超标
砷中毒症状	乌脚病,皮肤溃烂,皮肤色素沉着,掌跖角化	皮肤色素沉着,掌跖角化	皮肤色素沉着,掌跖角化和皮肤癌	皮肤色素脱失、色素沉着、皮肤角化和皮肤癌	掌跖部角化、皸裂、皮肤色素沉着
砷中毒类型及患病率/%	循环障碍型 27.37	神经系统型 0.3~46.4	神经系统型 2.67~71.60	神经系统型 0.57~13.85	神经系统型 2.34

发现,平均每天每人通过饮水摄入砷量占总摄入量的86.2%,其余为通过粮食、蔬菜和空气摄入的As量<sup>[3]</sup>。

内蒙古河套平原和呼包(呼和浩特-包头)盆地是自1990年后在我国发现的又一砷中毒病区,面积约10 000 km<sup>2</sup>。病区人口多,病情重,仅河套平原病区人口达30万人。1980年前后,当地居民纷纷在自家门前打手压井(10~20 m),井水砷含量较高,为0.05~7.90 mg·L<sup>-1</sup>,饮用10年后,砷中毒爆发流行。该区是一个复杂的地球化学环境,自侏罗纪末期以来形成了巨大的断陷盆地,沉积了以内陆湖相为主的细粒碎屑沉积物<sup>[4]</sup>。重病区主要分布于还原的湖相沉积环境,不但水砷含量很高,且TDS、硝酸盐、腐殖质和氟等的含量也很高。砷中毒患者的症状不同于台湾和新疆病区,患者不但手、脚掌角化严重,而且还发现一些皮肤癌患者。

山西砷中毒病区主要分布在大同盆地桑干河支流黄水河中下游的山阴县和应县。四周环山,轮廓似半封闭簸箕状,为由粘土、粉砂土组成的淤泥层湖相沉积环境,与内蒙古病区类似。砷中毒区位于桑干河与黄水河的河间洼地以及洪积-冲湖积交接洼地的湖心区沉积带。20世纪80年代中期,当地居民一直饮用深度在10 m以内的浅层低砷苦咸水,由于黄河来水量减少,甚至断流,浅层地下水水位不断下降,居民陆续开采20~50 m深的高砷地下水,导致砷中毒流行<sup>[5]</sup>。

吉林砷中毒病区主要分布在吉林西部的洮南市和通榆县,该区属北温带半干旱大陆性气候区。作为中、新生代松辽巨型断陷盆地的一部分,区内沉积了厚约5 000 m的内陆河湖相沉积,形成一个巨大的较完整的含水系统,分布有第四系孔隙潜水和承压水、新近系大安组、泰康组孔隙裂隙承压水和白垩系裂隙孔隙承压水。潜 waters 氟含量高,当地居民多将饮水水源改为第四系承压水,因局部地区水砷含量高,砷中毒患者陆续被检出,患者主要表现为不同程度的掌跖部角化、皸裂、皮肤色素沉着<sup>[6]</sup>。

通过剖析各病区砷中毒流行特点可知,饮水型砷中毒多是由于当地居民将原来低砷的河水或浅层地下水水源改变成深层高砷地下水水源后,经过5~10年的潜伏期后爆发流行。

## 2.2 饮水型砷中毒病区的水化学特征

病区的沉积环境决定了水化学特征和砷的迁移转化规律,揭示病区水化学特点,有利于分析砷

与砷中毒的关系,为改水防病工作的开展提供依据。

台湾病区饮用水水源为取自更新世晚期中深海海棚沉积的地下水,水井深度一般为95~200 m。含水层岩性为青灰色砂质泥岩,夹有机软泥,为典型的弱还原的有机环境。水中CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、CH<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等含量较高,且有机软泥中检测出麦角盐(ergot)、三氯甲烷(chloroform)、三氯乙烯(trichloroethylene)等有机化合物<sup>[7]</sup>。

新疆奎屯高砷区潜水为HCO<sub>3</sub>-Ca、HCO<sub>3</sub>-Ca·Na型水,承压水为HCO<sub>3</sub>·SO<sub>4</sub>-Na·Ca型水。含As量高的井水取自深层承压水,主要的含水层由第四纪的细砂、粉砂及粘土夹层所组成,砷含量一般为0.01~0.75 mg·L<sup>-1</sup>,最高达0.88 mg·L<sup>-1</sup>,以As(V)为主。水氟含量偏高,为0.2~9.4 mg·L<sup>-1</sup><sup>[8-9]</sup>。

内蒙古河套平原为黄河与阴山山脉的狼山之间的冲湖积盆地,地下水富存于一个封闭的构造盆地内的夹有机物、石膏和岩盐的沉积层中,为有机还原环境。pH值介于7.01~8.43,大部分为弱碱性水,Fe、Mn含量较高,Fe的最高含量达5.90 mg·L<sup>-1</sup>。氧化还原电位为-453~98 mV,具有较强的还原性,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>被还原而浓度较低,水中多以As(III)为主。区内水化学环境复杂,特别是在冲湖积中心地带的第四纪浅部地层中,地下水不仅有高浓度的As和F,还含有大量的腐殖质和盐分,高As、高F、高盐份、高腐植酸的水往往交叉、重叠分布,局部地区出现大量浓度较高的CH<sub>4</sub>气体,自行溢出,可以点燃<sup>[10-11]</sup>。

山西大同砷中毒区地下水水砷含量呈现从山前倾斜平原前缘向冲湖积平原的中心递增的规律,在盆地中心的河间洼地形成浓缩聚集型砷富集带。地下水以HCO<sub>3</sub>型为主,TDS小于1 g·L<sup>-1</sup>,水砷含量普遍在0.08~0.94 mg·L<sup>-1</sup>,最高达4.43 mg·L<sup>-1</sup><sup>[12]</sup>。高砷地下水主要富集在20~150 m承压孔隙水中,含水层为湖相粉砂、细砂层,较多淤泥质和腐殖质,与内蒙古病区相似之处在于高砷、高F、高盐水交叉重叠分布<sup>[13-14]</sup>。

吉林病区地下水主要分布在通榆县和洮南市,2004—2011年,笔者在该区连续开展了大量的调查研究。对地下水化学分析结果表明,地下水中总As含量变化与地下水水化学类型存在一定关系,地下水在从西北部山前冲积、坡积倾斜平原径流带-洪积扇前缘过渡带到低平原区滞流带的流动过程中,受到盆地中部向阳、复兴隆起带和大布苏隆起的阻止,

径流变缓,溶滤作用减弱,蒸发浓缩作用增强,水化学类型从  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  为主向  $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Mg}\cdot\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Na}$  型过渡,水中 TDS 和 As 由低变高,总 As 浓度随 Fe、Mn、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  的质量浓度增加而增加,随  $\text{SO}_4^{2-}$ 、Se 质量浓度的减少而降低<sup>[15]</sup>。高砷水主要分布于霍林河、洮儿河盲尾散流地带,包括洮南市南部和通榆县的中东部。从垂向变化看,As 主要富集在小于 150 m 的含水层中,水 As 平均值为  $0.051\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,最高达  $0.075\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,以 30~150 m 井深段 As 浓度为高,见表 2。

表 2 吉林砷中毒重病区(通榆县)不同井深的砷含量  
Table 2 Contents of arsenic of well-water from different depths in severe arsenism areas in Jilin Province (Tongyu County)

井深/m	样品数/个	As 含量/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	
		范围	平均值
< 10	2	0.005 ~ 0.026	0.015
10 ~ 30	29	0.002 ~ 0.179	0.030
30 ~ 50	7	0.003 ~ 0.157	0.056
50 ~ 100	27	0.002 ~ 0.152	0.063
100 ~ 150	11	0.002 ~ 0.339	0.075
> 150	3	0.002 ~ 0.009	0.005

从不同病区地下水水化学环境看,台湾、内蒙古和山西为弱还原、还原的富含有机物地下水环境,吉林、新疆为以无机砷为主地下水环境。不同的水化学环境将体现饮水水质的差异,进而影响砷中毒的病情。

### 2.3 饮水砷与砷中毒的关系

饮用高砷水导致砷中毒已为不争的事实,但在不同地区,由于水化学场的差异,砷的价态、化合态不同,影响砷迁移转化的条件不同,砷与砷中毒的相关性也有所差异。砷在水环境中往往以无机

和有机两种形态存在,无机砷和有机砷在地下水中主要以 As(V)、As(III)和甲基砷、二甲基砷形式存在。机体代谢速度与砷的价态和形态有关,目前研究较多的是无机砷,即 As(V)的代谢速度大于 As(III),毒性小于 As(III)。

#### 2.3.1 总砷与砷中毒

内蒙古砷中毒病区水砷含量与砷中毒的关系十分明显,水砷含量越高,砷中毒患病率越高<sup>[16]</sup>,当水中总砷含量为 0.330、0.428、0.542、0.615 和  $0.740\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,砷中毒发病率分别为 37.10%、44.44%、55.60%、69.20% 和 73.42%。

新疆奎屯病区的研究表明,砷摄入量与砷中毒病情有密切的正相关关系,砷在  $0.1\sim 0.12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,潜伏期约为 10 年,且病情较轻;砷在  $0.2\sim 0.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,发病率缓慢上升,有少数中度病例;砷在  $0.4\sim 0.45\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,特别是高于  $0.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,发病率明显增加,中度和重度病亦较多,还检出皮肤癌患者<sup>[3,17]</sup>。

#### 2.3.2 As(III)与砷中毒

As(III)易与酶蛋白质中的巯基(-SH)、胱氨酸中氨基(-NH<sub>2</sub>)结合,对氧化酶系统产生抑制作用,使机体代谢紊乱、中枢神经和末梢神经中毒,破坏巯基,促使角质化,进而导致砷中毒,As(III)的毒性远大于 As(V)。在吉林病区(表 3)和内蒙古病区重点分析了水中 As(III)和 As(V)的含量及分布规律,并将内蒙古、山西和吉林砷中毒区地下水总砷及 As(III)含量进行对比分析<sup>[10-11]</sup>,见表 3 和表 4。

吉林病区不同含水层的 186 个水样统计结果表明(表 3),各层均有高砷水分布,其中以第四系承压水总 As、As(III)和 As(V)的均值最高,但各含水层 As(III)含量均较低,无论是 As(III)/总 As(%),还是 As(III)/As(V)(%) 均低于 18%。

表 3 吉林省病区地下水总 As、As(III) 和 As(V) 含量对比

Table 3 Comparison among contents of total As, As(III) and As(V) in groundwater in arsenism areas in Jilin Province

		总 As	As(III)	As(V)	As(III)/总 As/%	As(III)/As(V)/%
潜水(93)*	均值/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.019	0.002	0.017	11.54	13.04
	范围/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.001 ~ 0.179	0 ~ 0.025	0 ~ 0.154		
第四系承压水(70)	均值/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.043	0.006	0.036	15.16	17.86
	范围/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.001 ~ 0.152	0 ~ 0.039	0 ~ 0.134		
新近系承压水(23)	均值/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.018	0.002	0.016	9.65	10.70
	范围/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.001 ~ 0.339	0 ~ 0.010	0 ~ 0.336		

注: \* 括号内为样本数。

表4 砷中毒地区总As与As(III)含量统计结果  
Table 4 Statistical results of contents of total As and As(III) in arsenism areas

指标	吉林西部	河套平原	大同盆地	新疆	
总As含量/(mg·L <sup>-1</sup> )	范围(均值)	0.001 ~ 0.157(0.022)	0.001 ~ 0.653(0.089)	0.051 ~ 0.555(0.117) <sup>[18]</sup> ; 0.004 ~ 1.112(0.115) <sup>[12]</sup>	0.6 <sup>[3]</sup>
As(III)/总As/%	范围(均值)	13.00 ~ 20.00 (15.71)	6.0 ~ 93.0(24.6) <sup>[11]</sup> ; 21 ~ 96(75) <sup>[11]</sup>	0 ~ 100.00(56.17) <sup>[18]</sup> ; 25 ~ 91(74) <sup>[12]</sup>	4.16 <sup>[3]</sup>

表4表明内蒙古和山西两地总As含量及As(III)/总As都明显高于吉林地区,且地下水中砷均以As(III)为主,吉林西部高砷地下水中As(V)含量全部大于As(III)含量,这一研究结果揭示了吉林砷中毒病情低于内蒙古和山西病情的原因。潘洪捷等<sup>[19]</sup>的研究也证明,内蒙古水砷总含量与As(III)含量呈显著正相关关系,水砷含量在达到或超过国家允许限值0.05 mg·L<sup>-1</sup>时(As(III)≥0.014 mg·L<sup>-1</sup>),地方性砷中毒症状出现,长期饮用慢性砷中毒加剧。在仅查到新疆1个重病点的资料<sup>[3]</sup>,总砷含量高达0.6 mg·L<sup>-1</sup>的饮水中,As(III)占总砷的比例仅为4.16%,说明新疆砷中毒区是一个以As(V)为主的氧化环境,故其病情亦低于内蒙古。

### 2.3.3 腐植酸、甲基砷与砷中毒

以往对砷中毒病区水环境的研究多侧重于水中无机物。1994—1996年笔者在对内蒙古病区的调查中发现,地下水中富含大量的腐植酸和其他有机化合物,水呈黄褐色或黄绿色,具有浓烈的腐殖质气味和H<sub>2</sub>S气味,有较多的浅井水(10~25 m)和深井水(150~200 m)含有CH<sub>4</sub>气体,从井口自行逸出,可以点燃,这一特殊的水化学特性明显区别于其他病区。受台湾病区饮水有机组分研究的启发<sup>[7]</sup>,选择了12个重病村的水样和2个对照水样进行了重点测试,结果发现,在12个重病村水样中都测出了腐植酸、甲基砷和二甲基砷,而对照水样则未检出。其中甲基砷酸中的砷为46.2~237 μg·L<sup>-1</sup>,一般占总As量的4.4%~8.0%,个别可达到25.0%,且总砷量中多以As(III)和甲基砷为主<sup>[16]</sup>。

余孝颖等<sup>[20]</sup>将台湾和内蒙古两地进行了对比研究,证实水样中的砷浓度和腐植酸的荧光强度均较高,荧光强度、腐植酸与砷浓度、pH值、TDS呈正相关关系。但是,它们的红外光谱和总发光光谱(total luminescence spectroscopy, TLS)存在差异,内蒙古病区的腐植酸具有较强的引发脂质过氧化反应的能力,台湾病区的腐植酸对TA98(±S9)菌株具有致突变作用。薛鹏等<sup>[18]</sup>在山西病区63份水样中的

5份(7.94%)样品中检测出甲基砷,含量占总As的6.09%~12.15%。截止到目前,吉林病区饮水中还未检出甲基砷。

### 3 讨论(Discussion)

地方性砷中毒在世界上分布较广,危害较大,目前已知20多个国家有不同程度的砷中毒流行,中国是地方性砷中毒较严重的国家之一。主要砷中毒病区发现并确定的时间顺序为台湾、新疆、内蒙古、山西、吉林,不同病区的共同点为饮用高砷地下水,但是由于其各自的水化学环境有所差异,影响了水中砷含量和赋存形态,进而影响砷中毒的潜伏期和发病程度。

水化学成因是影响病区水环境介质条件和水砷含量的重要因素。各病区多分布在沉积盆地中心或平原内相对低洼的地带,饮水水源主要取自中、新生代和第四纪沉积地层中,冲洪积和湖沼相沉积物为砷的富集提供了来源。台湾砷中毒区为气候湿润的滨海相沉积环境,其余均分布在干旱半干旱区,降水量小,气候干燥,地下水TDS和pH值较高,为弱碱性和碱性环境,碱性条件为砷的解吸、富集创造了条件。

氧化还原条件是砷富集最主要的控制因素。台湾、内蒙古和山西病区高砷水区多为有机质富集的还原环境,地下水中不仅As(III)含量往往高于As(V),而且甲基砷和腐植酸含量较高,局部地下水还有H<sub>2</sub>S、CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>等气体。在湖沼相、富含有机质的还原条件下,有利于砷的富集,可促使As(V)还原为As(III)和砷的甲基化,形成甲基砷酸盐和甲基砷。相对而言,新疆和吉林高砷水区为氧化的有机质缺乏的环境,As(V)含量高于As(III),甲基砷很少或未检出,病情明显轻于台湾、内蒙古和山西病区。

砷中毒的暴露与发病程度与饮高砷水的时间和砷含量、砷的形态有关,具有较明显的剂量-效应关系,即饮水水砷含量越高、As(III)和甲基砷含量越高,砷中毒病情越重。已有研究表明,As(V)在机体

内被还原成 As(III), 代谢速度减缓, 同时进行甲基化, 砷在体内的活性代谢产物(MMA、DMA、甲基亚砷酸(monomethylarsonous acid, MMA III))是导致机体发生砷中毒的主要因素, 其中, 甲基亚砷酸具有比无机砷更强的毒性, 可能是重要致病因素之一<sup>[21-22]</sup>。在以 As(III)为主且有甲基砷存在的饮水过程中, 无机砷和甲基砷及代谢产物对机体的毒性增强作用值得深入研究。因此, 无论是砷中毒流行病学调查、风险评估, 还是改水防病工程的实施, 首先要从砷元素特殊的生物化学性质出发进行水环境监测, 既要监测总砷含量, 还要监测 As(III)和甲基砷含量, 才能有的放矢地达到防病、治病的目的。

实践证明, 砷的生物半衰期较短, 改善环境、改水防治地方性砷中毒是最有效的途径之一。饮优质低砷水是防病的主要途径, 在摸清水源的水化学特点的基础上, 可将地下水水源改为地表水源或其他水源, 或将高砷地下水含水层位改为低砷地下水含水层位, 同时要防止次生污染和其他地方性疾病如氟中毒、地方性甲状腺肿大等地方性疾病的发生, 加强环境卫生教育和疾病防治知识的宣传、普及。在找不到低砷水源的情况下, 可采取水处理措施进行降砷。地方性砷中毒的病因较为复杂, 环境因素尤为重要, 砷中毒的研究和防治任重而道远。

#### 参考文献:

- [1] 林年丰, 汤洁. 我国砷中毒病区的环境特征研究[J]. 地理科学, 1999, 19(2): 135 - 139  
Lin N F, Tang J. The study on environmental characteristics in arseniasis areas in China [J]. *Scientia Geographica Sinica*, 1999, 19(2): 135 - 139 (in Chinese)
- [2] Yu H S. Blackfoot disease and chronic arsenism in southern Taiwan [J]. *International Journal of Dermatology*, 1984, 23(4): 258 - 260
- [3] 王国荃, 郑玉建, 姚华, 等. 新疆奎屯地区地方性砷中毒致癌致突变远期作用的干预研究[J]. 新疆医科大学学报, 2004, 27(1): 12 - 14  
Wang G Q, Zheng Y J, Yao H, et al. Study of intervention experiment and it's long-term effects in endemic arsenism in Xinjiang [J]. *Journal of Xinjiang Medical University*, 2004, 27(1): 12 - 14 (in Chinese)
- [4] 孙金铸. 河套平原自然条件及其改造[M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1976: 19 - 20
- [5] 吴赵明, 李军, 李鹏飞, 等. 2009年山西省地方性砷中毒调查分析[J]. 疾病预防控制通报, 2011, 26(5): 19 - 21  
Wu Z M, Li J, Li P F, et al. Analysis and survey of endemic arsenic poisoning in Shanxi Province in 2009 [J]. *Bulletin of Disease Control & Prevention*, 2011, 26(5): 19 - 21 (in Chinese)
- [6] 卢振明. 吉林省地方性砷中毒的现状及其防治[J]. 中国地方病防治杂志, 2009, 24(6): 430 - 432  
Lu Z M. The status of endemic arsenic poisoning and prevention and treatment in Jilin Province [J]. *Chinese Journal of Control of Endemic Diseases*, 2009, 24(6): 430 - 432 (in Chinese)
- [7] 吕锋洲. 嘉南乌脚病患区井水中之萤光物质对台湾环境毒理学研究的贡献[J]. 台湾医学杂志, 1978, 88(1): 76 - 83
- [8] 李凡卡, 王建平, 王立杰, 等. 新疆地方性砷中毒病区现状调查分析[J]. 兵团医学, 2003(1): 5 - 8
- [9] 魏洁群. 新疆奎屯高砷区深井水水质和改水后当地居民健康善调查研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆医科大学, 2010: 4  
Wei J Q. Epidemiological study of well watery quality in Xinjiang Kuitun high-arsenic area and the health state of inhabitants after water-reform [D]. Urumqj: Xinjiang Medical University, 2010: 4 (in Chinese)
- [10] 林年丰, 汤洁, 卞建民. 内蒙古砷中毒病区环境地球化学特征研究[J]. 世界地质, 1999, 18(2): 83 - 88  
Lin N F, Tang J, Bian J M. The study on environmental geo-chemical characteristics in arseniasis area in the Inner Mongolia [J]. *World Geology*, 1999, 18(2): 83 - 88 (in Chinese)
- [11] 杨素珍. 内蒙古河套平原原生高砷地下水的分布与形成机理研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2008: 38 - 64  
Yang S Z. Formation of high As groundwater and water-rock interaction in shallow aquifers from the Hetao Basin, Inner Mongolia [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2008: 38 - 64 (in Chinese)
- [12] 裴捍华, 梁树雄, 宁联元. 大同盆地地下水中砷的富集规律及成因探讨[J]. 水文地质工程地质, 2005(4): 65 - 69  
Pei H H, Liang S X, Ning L Y. A discussion of the enrichment and formation of arsenic in groundwater in Datong Basin [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2005(4): 65 - 69 (in Chinese)
- [13] 王敬华, 赵伦山, 吴悦斌. 山西山阴、应县一带砷中毒区砷的环境地球化学研究[J]. 现代地质, 1998, 12(2): 244 - 248  
Wang J H, Zhao L S, Wu Y B. Environmental geo-chemical study on arsenic in arseniasis areas in Shanyin and Yingxian, Shanxi Province [J]. *Geoscience*, 1998, 12(2): 244 - 248 (in Chinese)
- [14] 王焰新, 苏春利, 谢先军, 等. 大同盆地地下水砷异常及其成因研究[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 771 - 778

- Wang Y X, Su C L, Xie X J, et al. The genesis of high arsenic groundwater: A case study in Datong Basin [J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 771 – 778 (in Chinese)
- [15] 汤洁, 卞建民, 李昭阳, 等. 高砷地下水的反向地球化学模拟: 以中国吉林砷中毒病区为例[J]. *中国地质*, 2010, 37(3): 754 – 759
- Tang J, Bian J M, Li Z Y, et al. Inverse geochemical modeling of high arsenic groundwater: A case study of the arsenic endemic area in western Jilin Province [J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 754 – 759 (in Chinese)
- [16] 汤洁, 卞建民, 刘五洲, 等. 内蒙河套平原砷中毒病区砷的环境地球化学研究[J]. *水文地质工程地质*, 1996(1): 49 – 54
- Tang J, Bian J M, Liu W Z, et al. The study of environmental geochemistry on arsenic in arseniasis areas in Hetao Plain, Inner Mongolia [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 1996(1): 49 – 54 (in Chinese)
- [17] 王连方. 环境砷与地方性砷中毒[J]. *广东微量元素科学*, 1997, 4(6): 7 – 12
- Wang L F. Environmental arsenic and endemic arsenic poisoning [J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 1997, 4(6): 7 – 12 (in Chinese)
- [18] 薛鹏, 徐苑苑, 富景奇, 等. 山西省山阴县地方性饮水型砷中毒病区饮用水中砷与微量元素分布的研究[J]. *环境与健康杂志*, 2007, 24(12): 951 – 954
- Xue P, Xu Y Y, Fu J Q, et al. Trace elements and arsenic species in drinking water in endemic arsenism areas in Shanyin County, Shanxi [J]. *Journal of Environment and Health*, 2007, 24(12): 951 – 954 (in Chinese)
- [19] 潘洪捷, 刘俊廷, 赵锁志, 等. 地下水中砷赋存状态与砷中毒地方病——以内蒙古河套地区为例[J]. *地质与资源*, 2011, 20(2): 155 – 157
- Pan H J, Liu J T, Zhao S Z, et al. Occurrence of arsenic in groundwater and endemic arsenism: A case study of the Hetao Region in Inner Mongolia [J]. *Geology and Resources*, 2011, 20(2): 155 – 157 (in Chinese)
- [20] 余孝颖, 吕锋洲, 郑宝山, 等. 内蒙古砷中毒和台湾乌脚病区井水中腐植酸性质的比较[J]. *中国地方病学杂志*, 2002, 21(1): 37 – 40
- Yu X Y, Lv F Z, Zheng B S et al. Comparison of humic acid from endemic arsenicosis areas in Inner Mongolia with the blackfoot disease areas in Taiwan [J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2002, 21(1): 37 – 40 (in Chinese)
- [21] 李景岩, 张爱君. 砷代谢与砷毒性作用机制的关系[J]. *中国地方病防治杂志*, 2011, 26(5): 345 – 347
- [22] 李冰, 皮静波, 孙贵范. 甲基亚砷酸——一种毒性更强的无机砷代谢中间产物[J]. *中国地方病学杂志*, 2001, 20(3): 219 – 221
- ◆