

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20121224003

佟俊婷, 韦超, 郭华明. 内蒙古自治区河套平原砷中毒高发区作物中砷的检测及健康风险评估[J]. 生态毒理学报, 2013, 8(3): 426-434

Tong J T, Wei C, Guo H M. Detection and health risk of arsenic species in crops from arsenic-affected areas of Hetao Plain, Inner Mongolia [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8(3): 426-434 (in Chinese)

内蒙古自治区河套平原砷中毒高发区作物中砷的检测及健康风险评估

佟俊婷^{1,2}, 韦超^{2,3}, 郭华明^{1,2,*}

1. 中国地质大学 生物地质和环境地质国家重点实验室, 北京 100083
2. 中国地质大学(北京) 水资源与环境学院, 北京 100083
3. 中国计量研究院, 北京 100013

摘要: 为了研究地方性砷中毒高发区作物中砷含量及其对人体健康的威胁, 在内蒙古自治区河套平原 4 个自然村采集了 72 个谷物蔬菜水果、81 份人体尿样和 8 个自来水样品。用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)分析测定采集的样品中各形态砷及其含量; 用 ICP-MS 分析测定消解后的作物样品中砷总量。结果表明, 自来水中总砷含量均小于 $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。尿液样品中总砷含量为 $4.50 \sim 319 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (平均值为 $56.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。二甲基砷(DMA)是尿砷的主要形态($>70\%$)。作物中砷的主要形态有无机三价砷 As(III)、无机五价砷 As(V) 和 DMA。谷物和蔬菜水果中总砷含量的最大值分别为 102 和 $335 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。成人和儿童最大日摄入量分别为 232 和 205 μg 。通过分析采样地人体尿砷、作物砷和地方性砷中毒发病率的相关性得出, 作物中砷的含量虽未明显超过国家标准, 但对人体健康有明显的潜在威胁。政府改水后(饮用水由井水变为达标的自来水), 人体的健康风险主要来自作物中的砷, 而不是饮用水中的砷。

关键词: 内蒙古河套平原; 砷形态; 地方性砷中毒; 健康风险

文章编号: 1673-5897(2013)3-426-09 中图分类号: X171.5; R944.6 文献标识码: A

Detection and Health Risk of Arsenic Species in Crops from Arsenic-Affected Areas of Hetao Plain, Inner Mongolia

Tong Junting^{1,2}, Wei Chao^{2,3}, Guo Huaming^{1,2,*}

1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China
2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China
3. National Institute of Metrology, Beijing 100013, China

Received 24 December 2012 **accepted** 2 May 2013

Abstract: 72 crop samples, 81 urine samples and 8 tap water samples were taken from 4 villages of the Hetao Plain of Inner Mongolia to evaluate the relationship between crop arsenic and human health risk. Arsenic species was analyzed by means of high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS), and total arsenic in crops was analyzed using ICP-MS. Results showed that arsenic concentration

收稿日期: 2012-12-24 录用日期: 2013-05-02

基金项目: 国家自然科学基金(41222020, 41172224); 霍英东教育基金会基础研究(131017)

作者简介: 佟俊婷(1988-), 女, 硕士, 研究方向为环境分析化学, E-mail: 927472759@qq.com;

* 通讯作者(Corresponding author) E-mail: hmguo@cugb.edu.cn

was less than $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in tap waters. Arsenic concentrations in urine samples ranged from 4.50 to $319 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ with the mean value of $56.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. DMA was the major As species, accounting for $>70\%$ total As. The main arsenic species were As(III), DMA and As(V) in crops. The maximum As concentrations were 102 and $335 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ for grain, vegetable and fruit samples, respectively. Accordingly, the maximum daily arsenic digested by adult and children were 232 and $205 \mu\text{g}$, respectively. The relationship between crop arsenic, urine arsenic, and arsenicosis incidence indicated a potential health risk among the local residents, although levels of crop arsenic were not obviously greater than national guideline values. It suggested that after drinking water changed to the low arsenic tap water, human health risk may result from crop arsenic, instead of drinking water arsenic.

Keywords: Hetao Plain; arsenic species; endemic arsenicosis; health risk

砷是众所周知的剧毒元素,国际癌症研究机构将砷列为一级致癌物质。不断有研究表明,长期接触或摄入砷会增加患膀胱、前列腺、皮肤及肺癌的几率。与砷相关的所有问题,如砷的毒性、表面吸附和迁移转化等,都与砷的形态密切相关^[1]。到目前为止,已经有多种不同形态的砷被发现,但并非所有形态的砷都有剧毒。无机三价砷 As(III)、无机五价砷 As(V) 是毒性最强的 2 种砷形态,自然界中多存在于水体、矿物中。烷基化的有机砷化合物(DMA、MMA)、砷糖等都是无机砷在自然界的生物化学作用下,转化成的一系列有机砷^[2]。这种转化揭示了砷在自然界存在的广泛性和多样性。

在自然条件下,人接触砷的主要途径是饮用含砷水和摄入含砷食物^[3-5]。目前,很多地区使用高砷地下水灌溉农田,导致作物吸收砷,进而使砷进入食物链^[6]。用高砷地下水灌溉农田使作物中砷的含量增加,这在南亚和东南亚地区已成为一种新的健康威胁。本研究区气候干旱少雨,年平均降水总量为 159.8mm ^[7],蒸发量为 $2\ 000\sim 2\ 500\text{mm}$ ^[8],是中国较早的农耕地区之一,以盛产粮食而著称,被誉为“塞上粮仓”或“塞北江南”。自古引黄河水灌溉,至今每年的输水量为 $5\text{亿}\text{m}^3$,由于距离灌渠较远或是出于降低灌溉费用的考虑,部分农民会改用地下水灌溉农田或自家的菜园。在 20 世纪 90 年代,研究区发现地方性砷中毒,多是饮用高砷地下水引起的。近年来,政府投资改水,通过饮水途径进入人体的砷含量得到很好的控制,地方性砷中毒患者减少。但是,通过灌溉水进入作物中的砷成为危害人体健康的另一个隐患。然而,研究区作物中的总砷含量和不同形态砷含量及其与人体健康之间的关系,一直没有受到重视。笔者在现场采集大量作物、人体尿样的基础上,通过分析样品中总砷、不同形态砷含量,揭示不同作物中砷形态的分布规律及其与

人体健康的关系,并在调查慢性砷中毒和人体尿液砷的基础上,初步探讨了作物对人体健康的潜在风险。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集与处理

1.1.1 样品采集

研究区如图 1 所示,作物、人体尿样等分别采自丰产村(五社)、建设村(一社)、五星村(二社三社)和红旗村(二社) 4 个村。共采集不同作物的食用部分共 72 份,包括小麦、玉米等粮食以及西瓜、黄瓜、西红柿、茄子、尖椒、芸豆、豇豆、大葱、大蒜、梨和枸杞等。采样时放入密封袋中。采集丰产村、建设村、红旗村三地不同性别及年龄的当地居民的尿样 81 份。作物和尿样放入 -22°C 冷藏,带回实验室。从丰产村、建设村、五星村、红旗村农民家中各采集 2 份改水后的自来水,用水溶性滤膜(安捷伦公司 Econofilter $0.20\ \mu\text{m}$) 过滤后加入 EDTA,带回实验室过程中 4°C 冷藏处理。

样品采集区位于狼山和黄河之间,红旗村较其他三地距离黄河较近,灌溉多采用黄河水,建设村和丰产村而距黄河较远,虽然处于黄河水灌溉范围,但仍然有一定数量的农民采用机井灌溉。



图 1 样品采集位置示意图

Fig. 1 Locations of sampling sites in study area

1.1.2 样品的预处理

作物表面用高纯水清洗,擦干后放入 -22°C 冰箱中待作物冻硬后取出,用小锤砸成小块,放入冷冻研磨仪中研磨成粉状,放入PET瓶中,并保存于 -22°C 冰箱中。取上述粉状作物约0.5 g,用10 mL体积比为1:1甲醇和超纯水(Milli-Q纯水系统,Element A10)溶液进行浸提,离心($4\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,15 min)取上清液,重复3次,每次离心前将样品与浸提液混匀放入超声清洗池(Elma TI-H-20)中10 min。得到的约30 mL浸提液用氮气吹干至10 mL,去除甲醇,所得浸提液放入 -22°C 冰箱冷藏用于测量作物中的砷形态。

1.2 仪器与试剂

仪器:德国Retsch的冷冻研磨仪CryoMill;高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS:HPLC是Agilent 1100,ICP-MS是Agilent 7500ce);阴离子色谱柱(Hamilton PRP-X100);Organomation Associates Jrc的氮吹仪N-EVAP111;Centurion Scientific Ltd离心机K340;CEM公司的微波消解仪MARS-5。

试剂:GBW09115冻干人尿中砷形态标准物质;GBW08666亚砷酸根溶液标准物质;GBW08667砷酸根溶液标准物质;GBW08668一甲基砷溶液标准物质;GBW08669二甲基砷溶液标准物质;GBW08670砷甜菜碱溶液标准物质(以上国标物质均来源于中国计量科学研究院);纯硝酸(北京试剂化工厂,BV-III级);甲醇(Merck公司,色谱纯);磷酸氢二铵等(北京试剂公司,分析纯)。

1.3 测试方法

用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)测试溶液中(包括水样、尿样和作物形态砷浸提液)中的砷形态及其含量,色谱柱用阴离子色谱柱(PRP-X100),流动相选用 $\text{pH}=6.0$ 的磷酸二氢铵溶液。用各种形态砷含量的加和计算尿样和水样的总砷($t\text{-As}$)含量。

取约0.5 g用冷冻研磨仪研磨过的作物样品(玉米、小麦等淀粉含量较多,可取0.4 g),将样品放入消解罐中,加入5 mL硝酸(BV-III级,68%)进行微波消解,将消解完全的样品定容至50 mL,用ICP-MS测定总砷含量。

1.4 健康风险评价

根据中国居民平衡膳食宝塔^[9],成人每天食用谷类食物300~500 g,蔬菜水果500~700 g;儿童(5

~12岁)每天食用谷类食物200~400 g,蔬菜水果500~700 g。本研究中按照成人每天食用450 g谷物,儿童300 g;成人每天食用蔬菜水果600 g,儿童550 g计算砷摄入量。人每天摄入砷的含量(DI)与2个因素有关:食物中砷的浓度(M)和人每天摄入该食物的量(W),即 $\text{DI} = \text{M} \times \text{W}$ 。

2 结果(Results)

2.1 饮用水中砷含量

测试结果表明,改水后,采自丰产村、建设村、五星村和红旗村的1号水样中砷含量分别为0.71、0.41、0.31和0.41 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,2号水样中砷含量分别为0.42、0.42、0.33和0.45 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,可见4个村居民饮用的自来水中砷含量均低于1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,满足WTO所规定的饮用水标准(10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。形态监测结果表明,饮用水中的砷以 As(V) 存在,未含其他形态的砷。

2.2 尿样中总砷及各形态砷含量

尿样的采集地点是丰产村、建设村、红旗村三地。为使数据具有代表性,采样了81个样品,采样对象包括不同年龄和不同性别。人尿样中总砷含量范围4.50~319 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值是56.9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (图2和图3)。比中国南部废弃钨矿附近居民尿液中的砷含量(1.90~164 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的最大值和最小值高,比其平均值(122 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)低^[10]。尿样中总砷的平均值高于尿液中砷的背景值(5~50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的最大值^[11]。如图3所示,人尿样中砷的形态复杂,主要有砷甜菜碱(AsB)、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)等有机砷,无机砷有 As(III) 和 As(V) ,还有一些未知形态的砷。含量最高的是DMA,其平均含量是35.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;其次是 As(III) 和MMA,平均含量分别是4.60和5.71 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; AsB 和 As(V) 含量较低分别为2.31和3.71 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;另外一些未知形态的砷平均含量为0.87 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。人尿样中有机砷的含量最多,占总砷含量的82.46%,无机砷只占15.87%。三地尿样中砷的平均含量差异不大,丰产村的尿砷平均含量最高,为55.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,其次是建设村,为53.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,红旗村尿砷含量最低,为44.3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。丰产村尿样中无机砷百分含量最高,为16.71%;而建设村尿样中有机砷的百分含量最高,为84.7%(图3)。人尿样中过量的砷是通过饮用水和食物摄入的^[12]。由于饮用水中的砷含量极低,因此研究区尿样中砷含量高与食物的摄入密不可分。

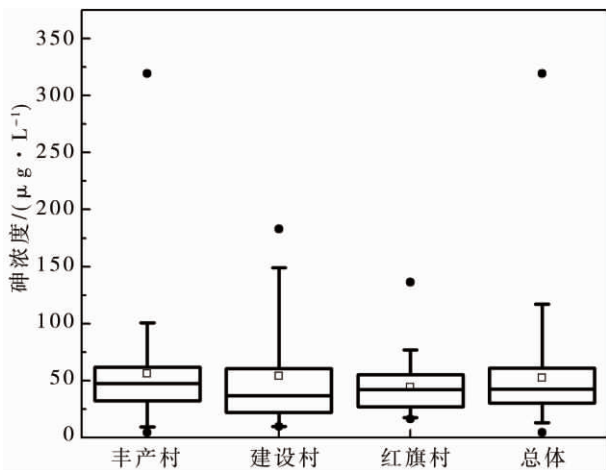


图 2 各采样地尿液样品中砷含量统计图

注: □代表平均值; ●代表最小值和最大值; 误差线代表 5% 和 95% 分位数; 箱型图上下边界代表 75% 和 25% 分位数; 箱型图中线代表中位数。

Fig. 2 Statistical results of arsenic concentrations in urine samples from different villages

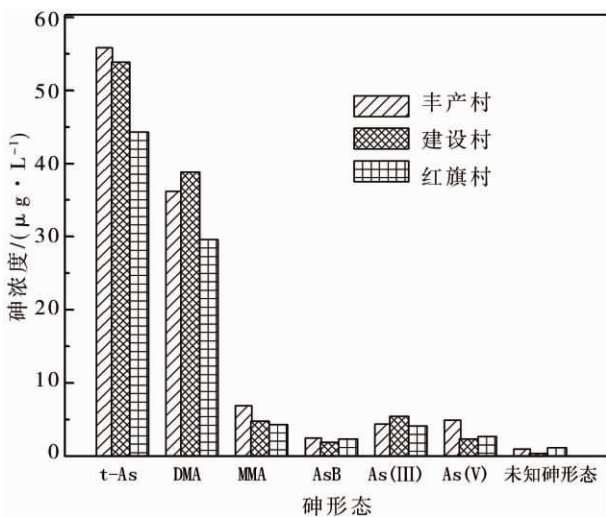


图 3 各采样地尿液样品中总砷和各种砷形态平均含量分布图

注: t-As、DMA、MMA、AsB、As(III) 和 As(V) 分别代表总砷、二甲砷、一砷砷、砷甜菜碱、三价砷和五价砷。

Fig. 3 Average concentrations of total arsenic and arsenic species in urine samples from different villages

2.3 作物中砷的检测结果

2.3.1 不同地点作物中砷含量比较

作物样品采自丰产、建设、五星、红旗 4 个村, 样品数量共 72 份, 作物包括小麦、玉米等粮食, 西瓜、黄瓜、西红柿、茄子、尖椒、芸豆、豇豆、大葱、大蒜、梨和枸杞等蔬菜水果。每种作物(除大蒜和梨)都采

集了多份。测试结果见表 1, 可知红旗村大多数作物中总砷的平均含量均较低, 不同村的蔬菜砷含量差异较大, 而小麦的差异较小(除红旗村外)。如图 4 所示, 五星村的谷物中总砷的平均含量最高 ($45.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 红旗村最低 ($24.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。蔬菜水果中总砷的平均含量, 建设村最高 ($64.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 五星村最低 ($26.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。较智利的 Loa 河流域中部村作物中总砷含量的最小值低(该地区种植的作物可食用部分的砷含量为 $80 \sim 450 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[13]。谷物中总砷的含量较智利北部、中部和南部 3 个地区谷物和豆类 ($n = 23$) 总砷平均含量更高(分别是 23.17 和 $16 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[14]。

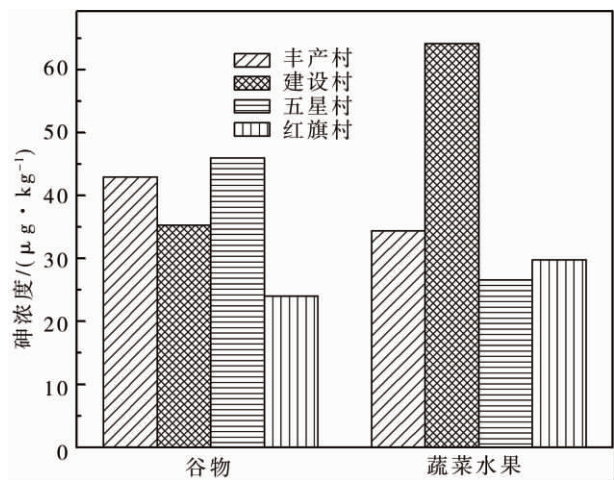


图 4 各采样地点谷物和蔬菜水果中总砷的平均含量

Fig. 4 Average concentrations of total arsenic in grain and vegetable samples from different villages

作物样品中砷的形态有 3 种, 包括 DMA、As(III) 和 As(V)。不同村同种类作物, 不仅砷总量上有较大差异, 各形态砷含量也存在明显差别。采用有机砷/无机砷 (oAs/iAs) 表示作物中有机砷和无机砷的相对含量。如表 1 所示, 在不同地点采集的芸豆、豇豆、尖椒、茄子、黄瓜和西红柿等蔬菜, 同种作物之间的 oAs/iAs 比值差异较大。迄今, 尚没有研究表明作物本身具有对砷的甲基化能力。一般而言, 作物中的甲基砷来自于作物根系吸收土壤环境微生物产生的有机砷^[15]。小麦样品的 oAs/iAs 值基本大于 1, 可能由于种植小麦的土壤环境有利于土壤中砷的甲基化或小麦较容易吸收有机砷。然而, 所有枸杞样品的 oAs/iAs 值都小于 1, 可能由于枸杞对土壤中有有机砷的吸收较弱或种植枸杞的土壤环境不利于无机砷的甲基化。此外, 梨和大蒜样品采

表1 各采样地点作物中总砷及各形态砷的平均含量

Table 1 Average concentrations of total arsenic and arsenic species in crops from different villages

采样地	砷形态	芸豆	豇豆	尖椒	茄子	黄瓜	西红柿	梨	西瓜	大蒜	大葱	枸杞	玉米	小麦
丰产村 (n=23)	t-As	16.2	27.8	14.5	13.3	16.8	11.7	18.4	19.4	17.1	25.6	30.7	-	42.9
	As(III)	N.D.	12.7	N.D.	N.D.	1.18	N.D.	1.30	11.9	0.80	1.96	8.67	-	3.64
	DMA	11.3	7.84	11.5	9.07	12.6	8.75	9.00	2.70	16.5	14.3	8.05	-	28.5
	As(V)	1.21	3.53	0.84	N.D.	2.91	1.75	2.34	2.19	N.D.	1.65	3.48	-	3.24
	oAs/iAs	9.37	0.48	13.7	B	3.09	5.00	2.47	0.19	20.7	3.96	0.66	-	4.14
建设村 (n=16)	t-As	-	39.5	15.9	65.9	86.6	11.3	-	-	-	69.9	202	11.7	43.2
	As(III)	-	10.5	6.82	26.0	17.1	7.01	-	-	-	8.80	31.8	5.68	7.82
	DMA	-	11.0	6.29	9.59	7.98	4.87	-	-	-	57.4	10.2	4.30	18.4
	As(V)	-	3.29	N.D.	8.88	28.8	N.D.	-	-	-	N.D.	80.5	1.46	5.92
	oAs/iAs	-	0.80	0.92	0.27	0.17	0.69	-	-	-	6.53	0.09	0.60	1.33
五星村 (n=22)	t-As	24.0	16.5	20.2	26.5	32.3	16.4	-	-	-	-	56.1	19.8	52.5
	As(III)	8.38	8.01	8.11	6.70	10.1	8.52	-	-	-	-	22.4	6.49	9.13
	DMA	10.9	4.98	6.25	10.3	10.5	4.10	-	-	-	-	7.87	9.74	29.9
	As(V)	1.48	1.92	2.87	2.55	10.6	0.64	-	-	-	-	5.28	2.22	10.1
	oAs/iAs	1.11	0.50	0.57	1.11	0.52	0.48	-	-	-	-	0.28	1.12	1.56
红旗村 (n=11)	t-As	11.7	-	9.63	-	8.81	15.6	-	3.47	-	169	16.8	-	24.1
	As(III)	2.05	-	1.51	-	3.45	3.10	-	2.79	-	90.1	4.34	-	2.59
	DMA	1.63	-	3.90	-	2.33	6.86	-	0.37	-	N.D.	N.D.	-	12.0
	As(V)	1.13	-	N.D.	-	N.D.	1.33	-	N.D.	-	9.85	3.04	-	4.95
	oAs/iAs	0.51	-	2.58	-	0.67	1.55	-	0.13	-	S	S	-	1.60

注: 砷含量的单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 以湿质量计。oAs/iAs 代表有机砷与无机砷的比值; - 表示未采集样品, 无该组数据; N. D. 表示未检出, 下同; B 表示未检出无机砷, oAs/iAs 值为无穷大。S 表示未检出有机砷, oAs/iAs 值为无穷小。

集量太少仅供参考。

2.3.2 不同种类作物中砷含量比较

在丰产村, 各种作物中, 西红柿的总砷平均含量最小, 小麦最大。在建设村, 西红柿的总砷平均含量最小, 枸杞最大, 其次黄瓜、茄子和大葱也有较高的砷含量。在五星村, 西红柿的总砷平均含量最小, 枸杞最大。在红旗村, 西瓜的总砷平均含量最小, 大葱最大, 该地西红柿总砷平均含量为与其他3村的差异不大(表1)。以上说明, 西红柿对砷的吸收较少, 且基本不受环境的影响; 而小麦、枸杞这2种淀粉糖类含量较大的作物受环境影响较大, 在某些条件下富集的砷较多。大葱这种叶类蔬菜对砷也较敏感。从表2可以看出, 黄瓜中总砷含量差异最大, 最大值为最小值的12.9倍; 其次是大葱和西瓜, 比值分别为6.5倍和6.1倍; 再次是小麦和茄子, 均为4.4倍; 其他作物(除大蒜和梨外)均为2~3倍。总砷含量差异较大的作物, 对砷的吸收受环境影响较大。不同种类作物中砷的形态种类相同, 主要为As(III)、DMA和As(V)等。As(III)含量较大且含量范围较宽的有黄瓜、枸杞和大葱, 西瓜的As(III)含量虽在各种作物As(III)含量中处于中等水平, 但其As(III)含量远大于As(V)和DMA含量。可见, 这几类作物中不仅总砷含量高, 毒性最大的As(III)含量也高。综上, 黄瓜、大葱、西瓜等易受环境影响的作物

以及枸杞等有机砷含量低的作物, 均不宜使用高砷地下水灌溉, 不宜种植于砷含量较高的土壤中。

表2 不同种作物中的总砷和各形态砷含量

Table 2 Concentrations of total arsenic and arsenic species in different crops

作物种类	砷形态				
	t-As	As(III)	DMA	As(V)	oAs/iAs*
芸豆	11.7~30.1	N.D.~10.7	1.63~10.8	N.D.~2.9	0.51~4.93
豇豆	15.3~54.5	N.D.~15.8	2.04~16.9	1.80~5.9	0.15~2.94
尖椒	9.63~24.6	N.D.~8.5	53.90~13.6	N.D.~4.2	0.41~3.31
茄子	13.3~58.6	N.D.~17.8	0.36~18.8	N.D.~12.6	0.01~1.61
黄瓜	8.81~114	N.D.~27.9	2.33~19.8	N.D.~29.3	0.15~3.39
西红柿	6.75~14.9	N.D.~9.1	1.72~11.7	N.D.~2.9	0.20~5.15
梨	18.4	1.30	9.00	2.34	2.47
西瓜	3.17~19.4	2.08~11.9	N.D.~2.7	N.D.~2.1	0.19~0.36
大蒜	17.1	0.80	16.5	N.D.	20.7
大葱	25.6~169	1.96~90.1	N.D.~57.4	N.D.~9.8	53.96~6.53
枸杞	16.8~65.2	2.34~30.3	N.D.~9.5	23.04~6.2	0.18~0.66
玉米	11.7~19.8	5.68~6.4	9.30~9.7	4.46~2.2	0.60~1.12
小麦	22.9~112	N.D.~14.5	8.62~68.2	N.D.~16.7	0.61~5.44

注: 砷含量的单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 以湿质量计。* 不包括未检出无机砷样品的数据。

2.3.3 加工过程中作物中砷含量的变化

对食物进行晒干或加热处理可增加食物的保质期, 减少细菌滋生, 但也会破坏营养物质结构, 改变其质地和口感等^[16]。相对于新鲜黄瓜, 晒干的黄瓜中

砷含量大幅升高。黄瓜干的砷含量将近鲜黄瓜的总砷含量的 10 倍,新晒干后的枸杞中总砷含量是新鲜枸杞的 5 倍(表 3)。这可能因为晒干后作物中水分减少,干物质质量增加导致作物中砷的含量增加。玉米加热前后其砷含量变化不大。高温加热会导致食物中可溶性砷的含量增加^[17]。生的海鲈鱼肉中砷的含量(370 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,以湿质量计)比用微波炉高温(1400 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,以湿质量计)和 180°C 油炸的(2700 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,以湿质量计)海鲈鱼肉中砷的含量低很多^[18]。晒干过程改变了作物中砷的形态。新鲜黄瓜的 $\text{oAs}/\text{iAs}=0.45$ 。晒干的黄瓜中未检测到有机砷,所有砷均为无机砷。新鲜枸杞的 $\text{oAs}/\text{iAs}=0.32$ 。枸杞晒干后 $\text{oAs}/\text{iAs}=0.09$,其中无机砷的相对含量显著提高。因此,晒干过程中黄瓜、枸杞中有机砷的含量相对降低,而无机砷的含量相对升高,可能发生了有机砷向无机砷的转化。由于无机砷的毒性比有机砷更高^[19],这种转化过程大大增加了作物对人体的健康威胁。

表 3 作物加工前后砷含量的对比

Table 3 Comparison of arsenic concentrations in crops before and after treatment ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

作物	新鲜			加工		
	t-As	oAs	iAs	t-As	oAs	iAs
黄瓜	39.1	9.37	20.7	335	N. D.	292
枸杞	39.9	5.95	18.7	202	10.2	112
玉米	15.7	7.02	7.92	22.9	14.6	5.09

注: 黄瓜和枸杞的加工方法是晒干; 玉米是加热。

2.3.4 作物浸提效率

作物的浸提效率用作物中各形态砷含量的加和与作物消解后测定的总砷含量的比值表示。如表 4 所示,各个种类作物浸提效率最小的是枸杞,最大是大蒜。大蒜的浸提效率超过 100% 是由于取作物样品约 0.5 g 浸提后砷含量较接近于检出限,导致样品中

表 4 作物样品的浸提效率

Table 4 Leaching efficiency of crop samples

作物	取样数	平均浸提率/%	作物	取样数	平均浸提率/%
芸豆	5	74.2	西瓜	3	89.6
豇豆	7	75.6	大蒜	1	101.6
尖椒	8	81.4	大葱	3	74.7
茄子	5	69.5	枸杞 ^a	5	65.2
黄瓜 ^a	8	84.2	玉米 ^a	2	95.5
西红柿	8	87.1	小麦	14	86.4
梨	1	68.9			

注: a 样品为新鲜未经处理的。

砷含量测量存在误差。因此,建议在浸提蔬菜、瓜果这类砷含量可能较低的样品时,适当加大用于浸提的用量。此外,枸杞中多糖含量较多,水分含量少,冷冻研磨的枸杞样品黏性较大,浸提时不易形成均匀的悬浊液,是枸杞浸提效率较低的原因。其他蔬菜的浸提效率在 68.9%~95.5% 之间。

2.4 人体每日通过食物摄入砷量

谷物中总砷含量的最大值出现在五星村(102 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),最小值出现在建设村(11.7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$); 谷物中总砷的平均含量最大在五星村(45.9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),最小值在红旗村(24.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。由于水果的样品种类较少(主要包括梨、西瓜、枸杞),这里与蔬菜并为一类,称为蔬菜水果。考虑到居民的饮食习惯和用途,采集了枸杞和黄瓜的新鲜样品和晒干样品。蔬菜水果中总砷含量的最大值在丰产村(335 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),最小值在红旗村(3.17 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。蔬菜水果总砷的平均含量最大值在建设村(64.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),最小值在红旗村(29.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) (表 5)。总体上,这些作物中砷含量高于种植在未被砷污染的土壤中的作物(范围 1~240 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值 24 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[20]。根据中华人民共和国卫生部发布的食品中砷限量卫生标准规定,粮食中无机砷含量应 $\leq 0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (无总砷含量规定),蔬菜中无机砷含量应 $\leq 0.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (无总砷含量规定)^[21]。除建设村的枸杞($\text{iAs}=112 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和红旗村的大葱($\text{iAs}=99.9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)无机砷含量超过国家标准外,调查的其他谷物、蔬菜中无机砷含量均未超过国家标准蔬菜水果。

表 5 作物中总砷含量

Table 5 Total arsenic concentrations in crops from different villages

采样地	总砷含量	谷物	蔬菜水果
丰产村	平均值	42.9(n=4)	34.4(n=19)
	最大值	67.5	335*
	最小值	29.8	6.75
建设村	平均值	35.3(n=4)	64.1(n=12)
	最大值	69.6	202*
	最小值	11.7	11.3
五星村	平均值	45.9(n=5)	26.6(n=17)
	最大值	102	65.2
	最小值	19.8	13.5
红旗村	平均值	24.1(n=3)	29.8(n=8)
	最大值	25.9	168
	最小值	22.9	3.17

注: 砷含量的单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,以湿质量计; * 除了新鲜样外,还包括晒干的枸杞和黄瓜。

地方病调查表明,丰产、建设和红旗三村均为砷中毒重度病区;病症多表现为皮肤色素脱失、角质化严重;少数有神经衰弱,肢体麻木和肝区疼痛等症状。按作物总砷平均含量,计算成人每天的摄入量。结果表明,建设村成人摄入砷的量最大,依次是丰产村、五星村、红旗村(表6)。按最大砷含量计算,丰产村成人每天砷的摄入量最大,依次是建设村、红旗村和五星村。因此,丰产村和建设村居民通过饮食摄入的砷较多,而五星村和红旗村相对降低。

3 讨论(Discussion)

3.1 尿砷与饮用水砷、作物砷之间的关系

根据我国临床规定尿液中砷含量高于 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,则为慢性砷中毒。在所采集的所有人体尿液中总砷含量最大值为 $319 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,最小值为 $4.05 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,

表6 居民通过饮食每日摄入的砷量
Table 6 Daily intake of arsenic of residents through daily food

采样地	摄入的砷量	作物		总量 ($\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$)
		谷物	蔬菜水果	
丰产村	平均值	19.3	20.6	39.9
	成人 最大值	30.4	201	232
	最小值	13.4	4.05	17.5
	平均值	12.9	18.9	31.8
	儿童 最大值	20.3	185	205
	最小值	8.94	3.71	12.7
建设村	平均值	15.9	38.5	54.4
	成人 最大值	31.3	121	153
	最小值	5.26	6.79	12.1
	平均值	10.6	35.3	45.9
	儿童 最大值	20.9	111	132
	最小值	3.51	6.22	9.73
五星村	平均值	20.7	16.0	36.7
	成人 最大值	46.0	39.1	85.1
	最小值	8.91	8.09	17.0
	平均值	13.8	14.7	28.4
	儿童 最大值	30.7	35.8	66.5
	最小值	5.94	7.42	13.4
红旗村	平均值	10.8	17.9	28.7
	成人 最大值	11.7	101	113
	最小值	10.3	1.90	12.2
	平均值	7.22	16.4	23.6
	儿童 最大值	7.79	92.7	101
	最小值	6.86	1.74	8.60

中间值为 $42.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $56.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,超过 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的样品占 8.6%。可见,调查区内存在砷中毒隐患。然而,改水后的自来水中砷的总量远低于 WTO 的 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准。因此,人体代谢产物中砷可能主要来源于除饮用水外其他的食物、谷物和蔬菜水果。

在丰产村,尿砷含量最大,平均值达 $55.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,其次是建设村和红旗村,平均值分别为 53.6 和 $44.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与通过食物(蔬菜和水果)计算的最大摄入砷量的排序规律相符,按最大砷含量计算成人每天砷的摄入量,丰产村最大($232 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$),其次是建设村($153 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$)和红旗村($113 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$)。由此可见,改水后,食用食物、蔬菜和瓜果成为居民摄入砷的主要途径。这些作物中砷的来源主要是土壤和灌溉水。研究发现,研究区土壤中的砷含量与内蒙古土壤的砷背景值大致相当,局部地区灌溉水成为砷进入生态链的主要途径。因此,为了确保身体健康,达到降低砷摄入的目的,不仅要饮用达标的水,还要尽量避免使用高砷水灌溉作物。

3.2 作物砷对人体健康的影响

根据 WTO 规定,成人对无机砷的临时耐受限度为每天每公斤体质量无机砷量 $2.1 \mu\text{g}$ 。假定一个成人体质量为 60 kg ,每天摄入无机砷的最大值应为 $126 \mu\text{g}$ 。虽然本文采集的作物的无机砷平均含量低于国家标准,但成人每日摄入的总砷最大值为 $232 \mu\text{g}$,超过最大耐受限度。

根据杭锦后旗疾控中心提供的资料,总结出建设、红旗和丰产 3 个村地砷病患病率(表7)。其中,建设村的患病率最高,其次是红旗村和丰产村。结合表5的数据,可知无论是最大砷摄入量还是平均砷摄入量,建设村均高于红旗村。以上结果说明,改水后,建设村地砷病患病率高的原因主要是通过饮食摄入了较高剂量的砷。

表7 丰产、建设、红旗 3 个村的砷中毒病人患病率
Table 7 Incidence rate of endemic arsenic poisoning in Fengchan, Jianshe and Hongqi villages

采样地	常住人口	调查人数	患病人数	患病率/%
丰产村	124	120	40	33
建设村	180	166	99	60
红旗村	214	206	83	40

在丰产村,人体平均砷摄入量和尿砷均较高,但发病率较低。经调查,采样三地改水时间较晚,而改

水前,丰产村居民饮用水井中水的砷含量为 $40 \sim 240 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,普遍低于建设村 ($10 \sim 650 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和红旗村 ($0 \sim 886 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[22]。由于砷在人体中的积累效应,地砷病的发病与砷在人体内的积累关系密切,改水以前饮用水中砷含量的高低对居民身体健康的影响仍有延续性。因为丰产村居民体内砷的积累少,故而发病率稍低。

土壤中的砷通过吸收作用进入作物根部,并运输到籽粒或果实中^[23-25]。很多研究表明,作物中砷的浓度一般从根部到果实籽粒逐渐减低。因此,总体上,水果等作物中砷含量比叶类和根茎类蔬菜作物低^[26]。本研究表明,西红柿、梨等作物砷含量低,对砷的吸收受环境影响较小,可较放心地种植食用;黄瓜、大葱、枸杞、西瓜、茄子和小麦等作物吸收砷的量受环境影响较大,尤其是大葱这类可食用部分为叶子的蔬菜对砷的富集较大,种植前最好调查土壤中砷的含量,选择砷含量较低的土壤进行种植,并避免使用高砷地下水进行灌溉。

综上,研究区作物中砷的浓度和形态差异较大,有最高砷含量的作物是丰产村采集的黄瓜干 ($336 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),最小的为红旗村采集的西瓜 ($3.17 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。改水后居民家中自来水砷含量 $0.31 \sim 0.71 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 远低于 WHO 的 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准。人尿样品中砷的含量为 $4.50 \sim 319 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,其中丰产村尿砷最高,其次是建设村,最低是红旗村。这与成人每日通过饮食摄入的最大砷量的排序规律相符,丰产村成人每日最大砷摄入量最多,依次是建设村、红旗村、五星村。丰产村、建设村和红旗村 3 个采样地都是地砷病的发病重症区(发病率分别为 33%、60% 和 40%),与本研究的尿砷和作物砷含量的大小规律大致相符。这说明,改水后人摄入砷的主要途径是通过食用含砷作物。虽然通过食用含砷作物摄入砷没有直接饮用高砷水的危害大,但依然存在较大健康风险,尤其在已经发生地砷病的地区,应引起关注。在研究中,虽然采取的谷物、蔬菜等作物种类较多,但样本数量相对较少(特别是水果),且没有对当地的肉类和副产品进行砷含量的检测。这些均有待于进一步研究。

通讯作者简介:郭华明(1975—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事地下水科学与工程、环境工程等方面的科研和教学工作。

参考文献:

[1] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source,

- behavior and distribution of arsenic in natural waters [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, 17(5): 517-568
- [2] Ammann A A. Arsenic speciation by gradient anion exchange narrow bore ion chromatography and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(14): 2111-2116
- [3] Carbonell-Barrachina A A, Signes-Pastor A J, Vázquez-Araújo L, et al. Presence of arsenic in agricultural products from arsenic-endemic areas and strategies to reduce arsenic intake in rural villages [J]. *Molecular Nutrition and Food Research*, 2009, 53(5): 531-541
- [4] World Health Organization. Arsenic and Arsenic Compounds. *Environmental Health Criteria* [R]. Geneva: WHO, 2001
- [5] European Food Safety Authority. Scientific opinion on arsenic in food [J]. *EFSA Journal*, 2009, 7(10): 1351
- [6] Panaullah G M, Alam T, Hossain M B, et al. Arsenic toxicity to rice (*Oryza sativa* L.) in Bangladesh [J]. *Plant Soil*, 2009, 317(1-2): 31-39
- [7] 陶娜,王冰晨,张连霞. 河套地区气温和降水的气候特征分析[J]. *内蒙古气象*, 2011(1): 19-21
- [8] Guo H, Yang S, Tang X, et al. Groundwater geochemistry and its implications for arsenic mobilization in shallow aquifers of the Hetao Basin, Inner Mongolia [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 393(1): 131-144
- [9] 赵秀珍. 中国居民平衡膳食宝塔[M]. 沈阳: 万卷出版公司, 2007: 1-100
- [10] Liu C P, Luo C L, Gao Y, et al. Arsenic contamination and potential health risk implications at an abandoned tungsten mine, southern China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(3): 820-826
- [11] National Research Council of Canada. Arsenic in Drinking Water [R]. Washington DC: National Academy of Sciences, 1999
- [12] Uchino T, Roychowdhury T, Ando M. Intake of arsenic from water, food composites and excretion through urine, hair from a studied population in West Bengal, India [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2006, 44(4): 455-461
- [13] Díaz O P, Pastene N, Nunez E. Arsenic Contamination from Geological Sources in Environmental Compartments in a Pre-Andean Area of Northern Chile [R]// Bundschuh J, Armienta M A, Birkle P, et al. *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America*. Leiden: CRC Press/Balkema Publisher, 2009: 335-344
- [14] Sancha A M, Marchetti N. Total arsenic content in veg-

- etables cultivated in different zones in Chile [M]// Bundschuh J, Armienta M A, Birkle P, et al. Natural Arsenic in Groundwater of Latin America. Leiden: CRC Press/Balkema Publisher, 2009: 345 - 350
- [15] Cullen W R, Reimer K J. Arsenic speciation in the environment [J]. *Chemical Reviews*, 1989, 89(4): 713 - 764
- [16] Naczki M, Artyukhova A S. Enlatado de alimentos marinos [M]// Sikorski Z E. Tecnología de los productos del mar: Recursos, composición nutritiva y conservación. Zaragoza: Acribia, 1994: 249 - 270
- [17] Vélez D, Ybanez N, Montoro R. Migration of arsenobetaine from canned seafood to brine [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(2): 449 - 453
- [18] Ersoy B, Yanar Y, Küçükgulmez A. Effects of four cooking methods on the heavy metal concentrations of sea bass fillets (*Dicentrarchus labrax* Linne. 1785) [J]. *Food Chemistry*, 2006, 99(4): 748 - 751
- [19] Nagy G, Korom I. Spätere Hautsymptome der Arsenvergiftung auf Grund der Arsenendemie in Bugac-Alsomonostor [J]. *H + G Zeitschrift für Hautkrankheiten*, 1983, 58(13): 961 - 964
- [20] 梁春穗, 邓峰, 黄伟雄, 等. 广东省食物中化学污染物的网点监测与动态分析 [J]. *中国食品卫生杂志*, 2003, 15(5): 395 - 401
- Liang C H, Deng F, Huang W X, et al. Network monitoring and dynamic analysis of chemical contaminants in agricultural products in Guangdong [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2003, 15(5): 395 - 401 (in Chinese)
- [21] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 食品中污染物限量(GB2762—2005) [S]. 北京: 中国标准出版社出版, 2005
- [22] 内蒙古自治区杭锦后旗卫生防疫站. 地方性砷中毒调查项目工作总结 [R]. 陕坝镇: 内蒙古自治区杭锦后旗卫生防疫站, 2005
- [23] Larsen E H, Moseholm L, Nielson M M. Atmospheric deposition of trace elements around point sources and human health risk assessment II: Uptake of arsenic and chromium by vegetables grown near a wood preservation factory [J]. *Science of the Total Environment*, 1992, 126(3): 263 - 275
- [24] Huang R Q, Gao S F, Wang W L. Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian Province, southeast China [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 368(2-3): 531 - 541
- [25] Khan S, Cao Q, Zheng Y M. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(3): 686 - 692
- [26] Bundschuh J, Nath B, Bhattacharya P, et al. Arsenic in the human food chain: The Latin American perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 429(1): 92 - 106 ◆