

内蒙古砷中毒病区环境地球化学特征研究

林年丰 汤洁 卞建民

(长春科技大学环境与建设工程学院, 长春 130026)

摘要 内蒙古地方性砷中毒病区是 1991 年被发现和被确认的, 它是中国第四个大的砷中毒病区。由于它具有有一种“暴发”流行的假象, 曾引起了社会上的震动。作者对砷中毒病区的地球化学环境进行了剖析, 讨论了环境中 As^{3+} 、 As^{5+} 和甲基砷的形成、分布, 及其与砷中毒的关系。指出饮水中的 As^{3+} 、甲基砷比其它价态的砷更具有毒性, 它们与人群中的砷中毒呈正相关关系。最后, 采用模糊综合评判法对病区饮水水质进行了安全性评价, 从而为改水防病提出了科学依据。

关键词 内蒙古 砷中毒 砷的价态 环境特征

生物地球化学地方性砷中毒是一种较常见的地方病, 在俄罗斯、美国、加拿大、德国、日本、新西兰、巴西、智利等许多国家均有发生^[1]。在中国, 50 年代、70 年代和 80 年代分别在台湾、内蒙古赤峰和新疆奎屯发现了砷中毒^[2-4], 在 90 年代于内蒙古河套和山西大同等地区又发现了砷中毒。过去内蒙古砷中毒的历史情况为人们所不知, 自 1990 年砷中毒经发现并被证实后, 内蒙古卫生部门立即进行了普查, 发现病人多, 分布广, 给人们造成一种“暴发”流行的假象。中央人民政府对内蒙古砷中毒给予了极大的关怀, 派遣了各方面的专家到病区开展病因研究和防治工作, 作者以环境地球化学专家的身份参与了这项调查和研究。

1 砷中毒的流行特点

内蒙古的砷中毒是在 1991 年 7 月被确认的。砷中毒分布广, 危害大, 全区有 11 个县旗的 600 多个自然村流行砷中毒, 病区人口 25 万。河套平原是其中主要的有代表性的一个病区, 它将是本文讨论的重点。

河套平原病区包括临河市、杭锦后旗和五原县的 19 个乡镇, 近 100 个自然村。病区分为 5 片病灶, 由东向西, 病灶由小变大, 病情由轻变重, 形成一条不连续的灶状病带, 与河套盆地的沉降中心带相一致^[5]。各病村病情轻重差别悬殊, 检出率最高达 73.4%, 最低为 1.2%。在同一村内, 往往患者集中于村内的某一方位(井位), 而健康人群则集中分布于另一方位(井位), 砷中毒的分布呈现出明显的地方性和方向性。这很可能与井水中砷的浓度和其它成分有关。

根据回顾性调查, 在 1980 年以前就有少数砷中毒病人, 但是未被认识。大批患者的陆续出现是在 1980 年以后, 这与群众普遍采用手压井的时间相吻合。手压井井深 10~20 m 左右, 在这个层位, 水质有机污染严重, 后经化验, 含砷量较高。

第一作者简介 林年丰 男 66 岁 教授 博士生导师 环境地质专业 已发表“医学环境地球化学”等论著
收稿日期 1999-03-21

2 病区的环境地球化学特征

内蒙古河套平原主要位于内蒙古巴彦淖尔盟的临河市、杭锦后旗和五原县所管辖范围内,面积约 10 000 km²。该区属温带大陆性气候,年均降水量为 130 ~ 220 mm,蒸发量为 2 000 ~ 2 500 mm。河套平原南临黄河,北依阴山山脉,地势西高东低,南高北低,向北东平缓倾斜,有利于灌溉,是我国最古老的灌区之一。灌区内已有 35 % 的土地盐化,因此,该区除黄河水、渠道水和受其补给的潜水为淡水外,其它的地表水和潜水水质较咸。

河套盆地为侏罗纪末期以来形成的断陷盆地,沉积了以内陆湖相为主的细粒碎屑沉积物^[6]。在第三纪沉积了 2 000 m 厚的红色砂岩和页岩地层,并含有石膏和岩盐夹层。第四纪沉积厚度为 200 ~ 1 500 m,地层由东南向西北变厚,西北部一直是盆地的沉降中心带,在山前地带最薄,为 20 ~ 50 m。

在更新世(Q₁—Q₃)沉积的是一套巨厚的湖相地层。下部以淤泥质土和粉砂、细砂为主,中部为粘土质、砂质土的沉积物,富含有机质,局部夹有泥炭层。中部地层的含盐量较下部地层的含盐量有所增加,上部为粉砂、细砂夹粘土,含盐量较高。自更新世(Q₃)末,全新世(Q₄)初以来黄河形成,并沉积了河流相沉积物。在平原内还分布许多残留湖、牛轭湖。在低洼地带沉积了腐殖物和有机淤泥。由于气候干燥,蒸发强烈,在表层水土中聚集了较多的盐分。

综上所述,可以看出,河套盆地自侏罗纪以来,就是一个封闭的构造盆地,沉积了巨厚的碎屑沉积物,并夹有机物、石膏和岩盐的沉积,特别是在第四纪浅部地层中,通过对 10 ~ 200 m 水井和钻孔的揭露,在有的地区出现大量的浓度较高的 CH₄ 气体,在水中含有大量的腐殖质和盐分,甚至还有浓度较高的 As 和 F,这类地球化学环境往往与人群的砷中毒相联系。

3 水环境中砷的分布

河套平原天然水中的砷是如何分布的呢,首先讨论一下总砷的分布情况。我们抽样检查了 161 份水样,其结果如表 1 所示。

表 1 河套平原砷中毒病区各类水样的含砷量 (×10⁻⁶)

水样数	含砷量分级	范围值	占百分比/ %
96	< 0.05	0.001 ~ 0.05	59.63
12	0.05 ~ 0.10	0.052 ~ 0.098	7.02
23	0.10 ~ 0.30	0.12 ~ 0.30	14.04
20	0.30 ~ 0.50	0.311 5 ~ 0.48	12.42
7	0.50 ~ 0.70	0.566 ~ 0.648	4.53
1	0.70 ~ 0.90	0.73	0.62
2	> 0.90	0.938 ~ 0.969	1.42
合计 161	0.129	0.001 1 ~ 0.969	100

从表 1 中可以看出,符合饮水标准的水占 59.63 %;含砷量大于 0.10 × 10⁻⁶ 的水占

32.92%; 可引起明显砷中毒症状的水 ($> 0.3 \times 10^{-6}$) 占 18.63%; 含砷量大于 0.7×10^{-6} 的水样仅有 3 个, 其含砷量分别为 0.73×10^{-6} , 0.983×10^{-6} , 0.969×10^{-6} 。由此可见, 病区各类水中砷的浓度变化虽然很大, 但是, 符合卫生标准的水还是占多数, 高砷水的数量较少, 而且分布比较集中, 总的看来, 含砷量大于 0.3×10^{-6} 以上的水, 多为 10~20 m 深的浅井水。

在研究砷中毒的过程中, 我们常常发现有的村病情较重, 但水砷浓度较低, 而有的病村病情较轻, 水砷浓度却较高, 呈现出病情与水砷浓度相背离的现象。为此, 我们对水环境中砷的价态进行了研究。

在天然水中含有一定量的砷酸盐和亚砷酸盐, 它们以各种形式存在于水中, 在氧化条件下以砷酸盐为主, 其主要形式为: H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$ 和 $HAsO_4^{2-}$, 都是 As^{5+} 。在还原条件下以亚砷酸盐为主, 其主要形式为 H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$ 和 $HAsO_3^{2-}$, 都是 As^{3+} 。水中的总 As 主要是由 As^{3+} 、 As^{5+} 所组成, 在不同的氧化还原条件下, 它们所占的比例不同, 一般在氧化环境中, As^{3+} 可占 20%~30%, 在强还原环境中 As^{3+} 占 100%^[7,8]。

研究砷的价态和 As^{3+} 分布之所以重要, 是因为 As^{3+} 与 As^{5+} 相比较具有一些重要的生物化学功能和毒理学作用。 As^{3+} 易与酶蛋白质中巯基 (-SH), 胱氨酸中氨基 (-NH₂) 结合, 对氧化酶系统产生抑制作用, 使细胞呼吸受阻, 机体代谢紊乱, 皮质角化, 导致砷中毒。 As^{3+} 甚至可转换脱氧核糖核酸 (DNA) 链中的磷酸盐, 使染色体变异, 从而导致细胞癌变^[7]。 As^{5+} 与 -SH、-NH₂ 的亲合力很低, 所以其毒性也很低。 As^{3+} 的毒性要比 As^{5+} 的毒性大 60 倍, 因此, As^{3+} 的毒理学作用受到医学专家和环专家的高度重视。

我们选择了 51 个病村的水样和 47 个非病村的水样, 对其总砷和 As^{3+} 的含量进行了统计分析, 结果表明病情的轻重程度与水中总砷的浓度, As^{3+}/As 的比值, 腐殖酸含量有正相关关系。如表 2 所示。

表 2 饮水中的 As、腐殖酸含量及 As^{3+}/As 值

病情	样数	As ($\times 10^{-6}$)		As^{3+}/As (%)		腐殖酸 ($\times 10^{-6}$)	
		均值	范围值	均值	范围值	均值	范围值
特重	10	0.684	0.558~0.969	39	10~90	6.447	0.395~17.08
重	20	0.382	0.312~0.480	21	9~52	4.293	0.214~16.9
中	7	0.248	0.218~0.284	22	6~62	3.930	0.016~15.06
轻	14	0.144	0.111~0.194	19	46~93	2.490	0.145~6.75
非	14	0.070	0.0058~0.099	14	56~32	0.213	0.072~0.438
非	32	0.008 1	0.0011~0.046	12	10~35	0.057	0.056~0.32

注: 病区内的非病村(点)饮水水样; 远离病区(村)的非病区(村)饮水水样

4 有机环境与甲基砷

以往, 对砷中毒病区环境的研究, 一般多侧重于无机方面。台湾大学医学院教授吕峰洲等^[9,10]重点进行了病区饮水中有机组份的研究, 他们在台湾西南部的嘉义、台南砷中毒病区的饮水中发现有发光物质, 随后在有机淤泥中测出了一系列的有机化合物, 其中还有三氯甲烷、三氯乙烯等有毒物质。

河套病区为富含腐殖质和腐殖淤泥的有机沉积环境,在地下水中富含大量的腐殖酸和其它的有机化合物,水呈黄褐色或黄绿色,具有浓烈的腐殖气味和 H_2S 气味,有较多的浅井水和深井水(150~200 m),含有 CH_4 气体,从井口自行逸出,其浓度较大,可以点燃。研究表明,在富含有机质的还原环境中,在甲烷菌的作用下,砷酸盐(H_3AsO_4)、亚砷酸盐(H_2AsO_3)经甲基化作用可生成甲基砷酸盐($CH_3 \cdot H_3AsO_3$)、二甲基砷酸盐($[CH_3]_2 \cdot H_3AsO_3$)等甲基砷化合物^[8]。这使我们联想到,在河套病区的水中可能存在甲基砷酸盐及其衍生物。但是,要在野外条件下进行水样的萃取和室内的测试,有一定的难度,因此,我们仅选择了12个重病村的水样和2个对照水样进行了无机砷和甲基砷的系统测试,结果表明,在12份重病村水样中都测出了甲基砷和二甲基砷,而对照水样则未检出。上述事实说明,病区的有机环境有利于甲基砷的形成。

我们选择了6个砷中毒最重的病村,在表3中给出了饮水中甲基砷和无机砷的含量,其含量都是很高的。这表明有机沉积环境有利于甲基砷的形成和富集。

表3 重病村饮水中甲基砷和无机砷含量($\times 10^{-6}$)

水样编号	总砷量	一甲基砷酸	二甲基砷酸	总量	As^{3+}	As^{5+}	无机砷总量	$As^{3+}/$	$As(\%)$
51	0.400 4	0.055 6	0.004 5	0.060 1	0.192 0	0.176 0	0.368 0		47.59
61	0.308 8	0.040 4	0.005 84	0.045 2	0.175 0	0.109 0	0.284 0		56.67
73	0.592 0	0.035 4	0.013 1	0.048 5	0.428 0	0.138 0	0.565 0		72.29
78	0.693 8	0.079 5	0.004 5	0.102 2	0.577 0	0.061 0	0.638 0		83.2
100	0.513 0	0.052 9	0.008 5	0.061 5	0.069 0	0.411 0	0.480 0		13.45
108	0.504 2	0.233 9	0.003 5	0.237 4	0.043 4	0.333 6	0.377 0		8.51

本病区有许多重病村多分布于有机环境中,这是一个值得探讨的问题,我们认为可能有以下几方面的原因:有机沉积环境有利于甲基砷的富集;有机环境为还原环境,有利于将 As^{5+} 还原为 As^{3+} ,使 As^{3+} 的比例提高,有的重病村饮水中的 As^{3+} 的比例高达 80%~100%。因此,增强了砷的毒性;生活在湖泊和沼泽环境中的动物、植物,它们对砷化物可产生富集作用,其残体经过分解或半分解后,机体中的砷便转移到腐殖淤泥中,逐渐富集起来;湖相沉积的粘土质土对砷有较强的吸附作用。这些因素都可使砷在有机环境中富集,使 As^{3+} 、甲基砷的比例增加,从而增强了砷的毒性。

内蒙古病区饮水中的砷和腐殖酸含量有随着病情加重而增加的趋势,而非病区其含量均在正常范围值内。上述现象与台湾省的嘉义、台南砷中毒病区有相似之处,不过,前者属于内陆湖相及河流相的有机沉积环境,而后者属于浅海相和滨海相的有机沉积环境。

5 水质评价与改水防病

内蒙古砷中毒病区地球化学环境复杂,在纵向和横向上水质多变,为了防治地方性砷中毒,我们需要查清病区和非病区各类水的化学成分,进行饮水水质的安全性评价。我们选择了87个有代表性的水样,进行了全分析,包括常量项目22项,微量元素24项。我们选择了9项成分,即:矿化度、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 F^- 、 NO_2^- 、COD、腐殖酸、Fe、As作为评价因子。根据《中华人民共和国生活饮用水卫生标准》^[11],参照WHO和有关国家、地区的饮水水质标准,

将评价基准分为优、良、中、差、劣5等,相当于Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ级。Ⅰ、Ⅱ级水为健康饮水,Ⅲ级水为致病饮水,Ⅳ级水为过渡型饮水,我们采用模糊综合评判法进行水质评价,见表4。

表4 内蒙古河套病区饮水水质安全性评价

饮 水		占水样总数的百分比
分 类	级 别 等 级	
健康饮水	优	35.09
	良	24.56
过渡型水	中	15.78
致病饮水	差	7.02
	劣	17.54
合计		100

通过以上的研究,得知该区的致病饮水占24.56%,健康饮水约占60%。这表明病区的各类水大部分是好的,只要我们根据饮水水质的安全性评价标准去寻找好的饮水,废弃致病饮水,地方性砷中毒就可得到有效的防治。本研究为防病改水提供了科学依据。

6 结 论

(1) 河套平原病区在地质上属于封闭的构造盆地,沉积了以内陆湖相沉积物为主的中生代和新生代地层,自晚更新世黄河形成以来,河流相、湖沼相地层广布全区,使该区的地球化学环境变得十分复杂,造成了水化学成分多样性,淡水、咸水、高砷水、高氟水、高腐殖酸的水在纵向上和横向上交叉重叠分布。

(2) 研究发现砷中毒的分布比较集中,全区有5片砷中毒病灶,从东向西呈不连续的带状分布,这与局部的有机沉积环境有关,与盆地的沉降中心带相一致。

(3) 在湖沼相的沉积环境中,在富含有机质的还原条件下,不仅有利于砷的富集,而且可使 As^{5+} 还原为 As^{3+} ,无机砷形成甲基砷,这些地球化学作用都增加了砷的毒性,调查表明,它们在水中的浓度与人群的发病率有正相关关系。

(4) 通过对病区饮水水质的安全性评价,健康饮水占60%,致病饮水仅占24.56%,饮水安全性评价给出了可靠的评价标准,揭示了病区改水防病的潜力。

(5) 现已查明,河套平原地方性砷中毒的大量流行与居民改变饮水水源有关,80年代以来,居民逐渐改用10~20 m深的潜水,水质虽淡,口感较好,但腐殖酸和砷的含量较高,因而,砷中毒普遍流行。

(6) 环境病因学的研究揭示了“暴发”流行的假象。如果说由饮低砷咸水改变饮低砷淡水,引发了砷中毒,那么,根据饮水水质安全性评价指标去找寻健康饮水,砷中毒将会随之而消失。

参 考 文 献

- 1 刘鸿德. 砷及地方性砷中毒的有关特征概述. 国外医学——医学地理, 1988, (2): 49~52
- 2 Tseng Wen - Ping, Chen Wan - Yu, Sung Juei - Low, et al. A clinical study of black foot disease in Taiwan, an endemic peripheral vascular disease, memoirs of college of medicine of National Taiwan University, 1961, (7): 1~18
- 3 戴国钧, 张志瑜, 李品, 等. 饮用高砷井水引起地方性砷中毒的调查. 中国公共卫生, 1990, 6(6): 272~274
- 4 王连方, 孙幸之, 冯兆悦, 等. 地下水砷含量及其慢性砷中毒关系. 环境与健康, 1986, 13(2): 22
- 5 汤洁, 林年丰, 卞建民, 等. 内蒙河套平原砷中毒区砷的环境地球化学研究. 水文地质工程地质, 1996,

23(1):49~53

- 6 孙金铸. 河套平原自然地理及其改造. 呼和浩特:内蒙古人民出版社,1976.9~20
- 7 林年丰. 医学环境地球化学. 长春:吉林科学技术出版社,1996.186~202
- 8 王华东,郝春曦,王建. 环境中的砷——行为·影响·控制. 北京:中国环境科学出版社,1992.20~35
- 9 吕锋洲,蔡孟慧,林园煌. 乌脚病地区饮水中萤光物质之研究,第二报. 萤光物质之分离与其鉴定. 台湾医学杂志,1966,73(3):54~61
- 10 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. 台湾医学杂志,1978,88(附册1):76~83
- 11 GB-5749-85. 中华人民共和国国家标准. 生活饮用水卫生标准,1985

The Study on Environmental Geo - chemical Characteristics in Arseniasis Area in the Inner Mongolia

Lin Nianfeng, Tang Jie, Bian Jianmin

(Changchun University of Science and Technology, Changchun 130026)

Abstract The arseniasis area in Inner Mongolia was found and determined in 1991, which is the fourth arseniasis area in China. It has aroused the shock in the society for its false appearance of "breaking out". The authors analyze the geo - chemical environmental characteristics of the arseniasis area, discuss the formation, distribution and the relationship of As^{3+} , As^{5+} and methyl arsenate, point out As^{3+} and methyl arsenate in drinking are more poisonous than the other valence, which have a positive interrelated with the arseniasis. In the end, the safety of drinking water quality in the arseniasis area with the fuzzy comprehensive method has been evaluated and the scientific basis for changing water and preventing disease has been raised.

Key words Inner Mongolia, arseniasis, the valence of arsenic, environmental characteristics