河套地区砷生物地球化学特征及机理研究

伯英^{1,2}, 罗立强¹

(国家地质实验测试中心, 北京 100037; 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

近年来, 高砷地下水引起的慢性砷中毒事件在国内外时有发生, 我国的新疆、山西大盆地、内蒙古河套平原等地的人们多年来深受其害 (Bhattacharya, 2007; Karin, 2002; Wang, 2006; 高存荣, 1999; 赵伦山, 2007)。针对高砷地下水引起慢性砷中毒以及目前国际砷研究的热点, 就河套平原这一典型的水砷异常区, 开展了砷生物地球化学过程及特性研究, 研究了环境介质、动物、人体中砷的分布情况, 探索水、土壤和植物体内砷的形态, 揭示了砷的迁移、转化过程, 发现河套地区环境介质、动物、人体内砷均发现异常, 该区完整的砷生物地球化学链已经形成。

1 砷的地球化学特征

1.1 水中砷的分布特征

河套研究区地下水中砷、铁、锰等元素含量普遍较高, 重点研究区之一五原县乃日乡、胜丰镇庙壕村水砷超标率较高。自以地下水为生活饮用水的五原县乃日乡随机采集 175 件地下水样品, 砷含量高于 10 $\mu\text{g/L}$ (《生活饮用水卫生标准》) 的占 89.71%, 其中高于 50 $\mu\text{g/L}$ (地下水 III 类水标准和农村生活饮用水标准) 的占 58.9%。已实施改水、但自来水供水不足的临河区狼山镇先锋七社地下水超标 (>50 $\mu\text{g/L}$) 率为 100%, 均值为 688.2 $\mu\text{g/L}$ ($n=10$)。从 100 km^2 水中砷、铁、锰分布等值线图看, 地下水中砷的分布趋势与铁、锰呈大致相反的趋势。

1.2 土壤中砷的分布特征

河套平原土壤中钙、镁等元素含量较高, 土壤盐渍化的现象比较常见。临河区和五原县表层土壤样品砷均值分别为 12.1 mg/kg 和 13.2 mg/kg , 与土壤环境质量标准值 (GB 15618-1995) 对照, 个别高于中国土壤旱田一级标准 (15 mg/kg , 临河区和五原县超标率分别为 21.4% 和 12.3%), 且高于中国土壤砷含量均值 (9.2 mg/kg) (廖自基, 1992)。乃日乡 100 km^2 砷含量分布图与铁、锰、铝分布趋势一致, 呈正相关关系 ($r>0.95$), 这与铁、锰、铝氧化物或氢氧化物对砷的吸附作用有关。

1.3 植物中砷的分布特征

对近 500 件植物样本进行砷等元素含量检测发现, 野生植物和农作物干样中砷元素含量存在较大差异, 个别样品砷含量相对较高, 最低值小于 0.01 mg/kg , 最高值 6.04 mg/kg 。文中大部分样品为不可食植物或植物的不可食部分, 目前还没有相应标准限值进行对照, 因此无法进行超标率等的统计。总的来看, 部分植物种类如茄子、西葫芦、西红柿、黄豆等农作物和蔬菜类植物中砷含量相对野生植物以及农作物向日葵、玉米、小麦等含量偏高。作物栽培实验也发现, 在当地用地下水浇灌的蔬菜及果实中砷的含量均高于用黄河水浇灌的同种作物。

2 砷生物地球化学过程及机理研究

饮用高砷地下水是砷进入人体最直接的方式。河套地区地下水超标严重, 临河和五原研究区 252 件头发样品砷含量范围为 0.01~8.46 $\mu\text{g/L}$, 其中 142 件超过 0.6 $\mu\text{g/L}$ (中国卫生部在《地方性砷中毒病区划分和临床诊断暂行规定》中给定砷中毒病区发砷参考值为大于 0.6 $\mu\text{g/L}$), 82 件超过 10 $\mu\text{g/L}$ 。乃日乡 138 组随机样品发砷与水砷相关系数 r 为 0.78 ($p<0.001$), 发砷与地下水中砷含量存在正相关关系。同时, 研

究发现,血砷和发砷也呈正相关关系。

水和土壤的交互作用是砷迁移的重要途径。水中,砷的溶解度是随着 pH 升高而溶解度增大的,河套平原地下水和地表水均呈弱碱性, pH 范围在 7.44~8.2,因此有利于砷的迁移。灌区的碱性土壤和弱碱性的水交互作用,有利于表层土壤中的砷随着灌溉水下渗,迁移到较深部土壤。又通过泥水混合物实验证明,土壤对砷具有较强的吸附作用。

土壤和水中砷是植物体内砷的重要来源。黄河水和地下水浇灌土壤对比研究证实了这一点。通过 XANES (X 射线吸收近边结构)对实验室栽培植物研究发现,作物(玉米和青椒)从土壤中吸收砷,到达体内后主要以高氧化态(As(V))的形式存在。而且通过化学方法结合(X 射线荧光)技术研究得出,这两种植物不同部位砷的含量顺序是根>茎>叶>果实,根对土壤砷的转移系数分别是 0.79 和 0.58。

砷已经对河套地区动物构成潜在危害。对鸡和鱼不同部位砷含量作了分析检测,发现超标现象,且分布有一定的规律。母鸡体内头部、小腿、翅尖等部位砷含量相对较高,而这几个部位恰恰是远离排泄器官(肾脏)和解毒器官(肝脏)的。

3 结 论

河套地区环境介质、动物、人体中均发现异常,砷已经通过生物链各个环节进入了生物链的终端—人体,完整的生物地球化学链已经形成。今后应在现有研究的基础上,深入开展砷迁移转化机理方面的研究。

参 考 文 献

- 高存荣. 1999. 河套平原地下水砷污染机理的探讨[J]. 中国地质灾害与防治学报, 10(2): 25-32.
- 廖自基. 1992. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京: 中国环境科学出版社.
- 赵伦山, 武 胜, 周继华, 等. 2007. 大同盆地砷、氟中毒地方病生态地球化学研究[J]. 地学前缘, 14(2): 225-235
- Bhattacharya P, Welch AH, Stollenwerk K G, et al. 2007. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry[J]. Science of the Total Environment, 379: 109-120.
- Karin M. 2002. 孟加拉国地下水中砷和健康问题[J]. 国外医学卫生学分册, 29(1): 60-60.
- Wang S, Mulligan CN. 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution[J]. Science of the Total Environment, (366): 701-721