

差不大于 8%。含汞量为 0.50ppm 废水平行 10 次测定结果相对偏差不大于 5%。

结 语

研究了汞的胶束增溶分光光度法, 镉试剂和镉试剂 2B 在非离子表面活性剂 Triton X-100 存在下与汞(II)发生灵敏的颜色反应, 摩尔吸光系数分别为 1.20×10^5 和 1.12×10^5 。这比使用相同显色剂的苯萃取光度法、双硫腙萃取法以及其他显色体系的汞的胶束增溶

光度法的灵敏度都高。研究了这一胶束增溶光度法测定汞的适宜条件, 新提出以砷酸盐掩蔽锌、镉等干扰离子, 已拟定的分析方法具有较好的选择性, 可用于直接测定某些工业废水中的汞。

参 考 文 献

- [1] Popa, G. R. *et al.*, *Talanta*, 25, 546(1978).
- [2] Ramakrishna, T. V. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 84, 369(1976).
- [3] Keihei Ueno *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 105, 289(1979).

砷化物在饮用水中最高容许浓度的研究*

北京医学院环境卫生教研室

砷化合物广泛存在于自然界, 第一环境和第二环境中均可发现, 是污染环境的主要化学毒物之一。经口摄入而引起的急性砷中毒, 主要表现为恶心呕吐及腹痛腹泻等消化道症状, 并常伴有肝肾损伤。慢性砷中毒则以皮肤色素沉着、皮肤高度角化、指甲脆性变、四肢疼痛、感觉障碍等皮肤及神经系统症状为主, 其中有一部分有可能转变为皮肤癌。砷在体内的蓄积性很强, 存积时间有时可长达十多年以上, 主要蓄积部位是头发、指甲、皮肤、肝、肾、骨骼等处。砷还能通过乳腺进入乳汁, 从而使乳儿中毒。砷也能通过胎盘影响胎儿。但砷化合物具有一定的治疗作用, 目前某些含砷的中、西药仍用于临床。据资料报道, 摄入极微量的三氧化二砷有强壮作用, 使用含砷温泉浴疗可促进造血功能, 改善体质。

我国饮用水中砷化物最高容许浓度为 0.04 毫克/升(按 As 计)。为了进一步探讨该限量是否还须从严, 我们在原有的国内外有关砷的感官性状、卫生学特征、动物毒理作

用和人体影响等资料的基础上, 于 1974 年至 1975 年结合教学科研任务, 进行了砷的毒性试验和较大数量的人群调查。

一、As₂O₃ 的毒性试验

苏联曾于 1960 年报道了制订水体中砷化合物最高容许浓度的实验结果, 认为达 100 毫克/升时, 不影响水的感官性状; 50 毫克/升时, 不影响水体的生物自净能力; 0.1 毫克/升时, 对水体的天然自净过程无影响。毒性试验以肌肉运动时值和条件反射等为观察指标, 测得 2 毫克/升为阈浓度, 0.1 毫克/升为阈下浓度。我们参考上述实验结果进行了 As₂O₃ 的毒性实验。

(一) 急性中毒实验

选用体重为 170—230 克的健康雄性大白鼠 36 只, 随机分组。以三氧化二砷水溶液

* 参加本工作的还有北京市环境保护研究所、北医卫生病理组。本次体检由北医第一附属医院神经内科和第三医院皮科进行临床体检指导。特此感谢。

一次灌胃染毒,观察48小时,用寇氏法计算出半数致死量为 32.7 毫克/公斤,95% 可信限为 28.2—37.9 毫克/公斤。

其中毒症状为:灌胃后约 20 分钟,反复饮水,染毒量越大,喝水越频繁。以后出现静卧、闭眼、竖毛、精神萎靡,身体缩卷似刺猬状,走路蹒跚、全身无力、俯卧、后腿活动异常。所有死亡动物于死前均出现腹泻现象,大便起初呈黑色,逐渐带有黄色粘液,最后完全为黄粘液。部份死前出现抽搐症状,但抽搐强度很不一致。急死的抽搐重,可腾空旋转两周,慢死的抽搐仅见于四肢。凡出现抽搐和腹泻者,其结局均为死亡。48 小时后若不死亡,可逐渐恢复正常。

急死动物尸解可见肺、胃、肝、脑均充血,其中肺和胃粘膜还有小出血点;肠系膜及肠壁表面血管扩张、充血、肠壁麻痹、肠管扩张。肾脏未见异常。

病理切片可见肝细胞的胞浆有空泡变性;肾曲管上皮细胞混浊肿胀,少数上皮细胞胞浆有空泡变性;肠绒毛粘膜上皮细胞变性坏死、脱落、肠管腔扩张。

(二) 慢性中毒实验

选用成年健康雄性大白鼠 56 只,随机分成四个组。用自来水配成含 As_2O_3 0.2 毫克/升、2.0 毫克/升、100 毫克/升三种水溶液,分别供三个实验组动物自由饮用,每日记录饮水量。对照组饮用自来水。

染毒时间为 28 周。

观察指标,一般状况,体重变化,脏器系数,血、脑及肝组织巯基,血丙酮酸,血蛋白电泳,血色素,尿蛋白定量,尿镜检,血涂片中性白细胞核突计数,组织中含砷量测定(毛、肝、肾、肺、肌肉),病理检查。

同时,另取一批大白鼠作条件反射试验。

实验结果:

1. 体重

染毒大白鼠每周称体重一次,100 毫克/升组于第一周后增长明显减慢,自第四周至

实验结束均与对照组有显著差异。其它两组与对照组在统计学上无显著差异。参阅表 1 及图 1。

表 1 As_2O_3 染毒二十八周时大白鼠体重增长表

组别	动物数(只)	原始体重均值(g)	28 周时体重均值(g)	E	P
0.2mg/l	8	143.5	354.5	2.47	
2mg/l	8	141.6	365.1	2.58	
100mg/l	8	150.1	275.8	1.84	0.1—0.05
对照	8	150.4	341.5	2.27	

注: E 为体重增长系数, $E = \frac{\text{增重}}{\text{原始体重}}$

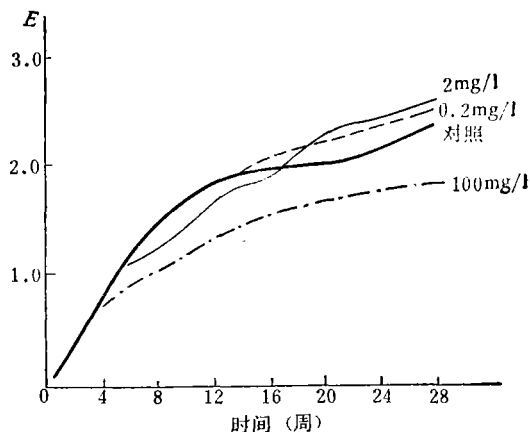


图 1 As_2O_3 慢性中毒大白鼠体重增长曲线

2. 血液丙酮酸含量测定

测定方法采用丙酮酸二硝基苯胺改良法(上海市立医学生验所)。染毒十六周时各实验组与对照组的血液丙酮酸含量无显著差别。染毒二十八周时 0.2 毫克/升组与对照组无差异,而其它两个高剂量组则有非常显著的差异(见表 2)。

3. 血清、肝、脑组织巯基测定

染毒十六周时,各中毒组的血清巯基均高于对照组,有显著差异。肝、脑巯基则与对照组无差别。

染毒二十八周时,血清和脑的巯基均与对照组无区别。肝巯基在两个高剂量组有升高,与对照组相比有显著差异。而 0.2 毫克/升组与对照组相比无显著差异(见表 3)。

表 2 As_2O_3 染毒十六、二十八周时大白鼠血液中丙酮酸测定结果

组别	染 毒 十 六 周				染 毒 二 十 八 周			
	动物数 (只)	均值 (mg%)	标准误 ($\pm \delta \bar{x}$)	ρ	动物数 (只)	均值 (mg%)	标准误 ($\pm \delta \bar{x}$)	ρ
0.2mg/l	14	2.30	—		8	2.47	± 0.126	>0.05
2mg/l	14	2.63	± 0.082	>0.05	8	2.84	± 0.080	<0.001
100mg/l	14	2.44	—		8	2.84	± 0.083	<0.005
对照	14	2.42	± 0.099		8	2.38	± 0.075	

表 3 As_2O_3 染毒十六、二十八周时大白鼠血及组织巯基测定结果

染毒时间	组别	动物数 (只)	血 巯 基			肝 巯 基			脑 巯 基		
			均值 (mg%)	$\delta \bar{x}$	ρ	均值 (mg%)	$\delta \bar{x}$	ρ	均值 (mg%)	$\delta \bar{x}$	ρ
十六周	0.2mg/l	6	2.16	0.013	<0.001	0.28			0.08		
	2mg/l	6	1.96	0.039	<0.001	0.28			0.07		
	100mg/l	6	2.33	0.087	<0.001	0.34			0.08		
	对照	6	1.17	0.081		0.32			0.08		
二十八周	0.2mg/l	8	1.83			0.41	0.024	>0.05	0.1		
	2mg/l	8	2.11			0.46	0.029	<0.05	0.1		
	100mg/l	8	1.96			0.56	0.011	<0.005	0.12		>0.05
	对照	8	1.98			0.38	0.019		0.1		

4. 血色素测定

染毒二十八周时, 100 毫克/升组血色素明显低于对照组, 并有显著性差异。其它两个组无差别(见表 4)。

表 4 As_2O_3 染毒二十八周大白鼠血色素测定结果

组 别	动物数 (只)	血色素 (mg%)	标准误	ρ
0.2mg/l	8	12.9		
2mg/l	8	12.9		
100mg/l	8	11.5	± 0.11	<0.001
对 照	8	12.9	± 0.25	

5. 毛砷及组织砷的含量测定

测定方法是將生物材料用硝酸和高氯酸消化后用吡啶银盐法定量测砷。

结果见表 5。由于自来水含砷为 0.001 毫克/升, 饲料含砷量范围是 0.46—15.0 毫克/

公斤, 因此对照组大鼠的毛和组织中也含有一定量的砷, 但不因实验时间延长而增高。

染毒十六周时, 全部实验组的毛砷、肌肉砷、肝砷、肺砷、肾砷的含量除 0.2 毫克/升组的肌肉砷以外, 其余均明显高于对照组。

染毒二十八周时, 则全部高于对照组, 尤以肾砷最明显, 100 毫克/升组肾的含砷量为 110.00 毫克/公斤, 高于对照组近二百倍。

6. 其它指标如脏器系数、血清蛋白电泳、尿蛋白及镜检、肝糖元、中性白细胞核突计数等均与对照组无显著差别。

7. 病理

染毒二十八周, 肉眼可见 100 毫克/升组大部肠系膜及肠粘膜充血, 1/4 肾盂积水(一侧), 0.2 毫克/升组中有 1/8 肾盂积水。组织切片观察各浓度组的心、肝、脾、肠均未见异常。

8. 条件反射

选择体重约 150 克的雄性大鼠 40 只, 在

表 5 As_2O_3 慢性染毒大白鼠组织及毛含砷量测定结果(新鲜组织计重)

染毒 时间	组别	动物数 (只)	毛 砷			肌肉含砷			肝组织			肺组织			肾组织		
			均值 mg/kg	中毒/ 对照	ρ	均值 mg/kg	中毒/ 对照	ρ	均值 mg/kg	中毒/ 对照	ρ	均值 mg/kg	中毒/ 对照	ρ	均值 mg/kg	中毒/ 对照	ρ
十 六 周	0.2mg/l	6	0.56	2.8	<0.01	0.14	1.2	>0.05	1.47	1.9	<0.01	4.40	3.26		1.09	1.70	
	2mg/l	6	2.75	13.8	<0.01	0.51	4.3	<0.01	6.66	8.4	<0.01	15.50	11.5		7.15	11.00	
	100mg/l	6	73.00	365	<0.01	3.00	25	<0.01	15.40	19.5	<0.01	44.00	32.6		70.00	107.70	
	对照	6	0.20			0.12			0.79			1.35			0.65		
二 十 八 周	0.2mg/l	8	0.59	2.8	<0.01	0.18	3	<0.01	1.55	2	<0.01	2.75	2		1.40	2	
	2mg/l	8	3.79	18	<0.01	0.42	7	<0.01	5.64	8	<0.01	14.50	12		6.50	10	
	100mg/l	8	78.00	371	<0.01	3.72	61	<0.01	17.10	23	<0.01	39.50	34		110.00	170	
	对照	8	0.21			0.06			0.73			1.70			0.63		

条件反射箱内,训练建立食饵运动条件反射。以铃声和白光为阳性信号,红光为鉴别抑制信号。从中选择 15 只建立条件反射较好的大鼠,按上述慢性试验分成四组,进行染毒。

染毒第一个月,各组阳性条件反射反应时均缩短,对阴性信号抑制解除次数减少,说明条件反射仍可巩固。

染毒第二至四个月,仍无异常。

染毒第五至六个月期间,0.2 毫克/升组阳性条件反射反应时比其它组有延长现象,脱落次数较多;2 毫克/升组及 100 毫克/升组对红光的抑制解除率比另两组高。但这些变化和对照组及染毒前比较差别并不显著。

通过实验可见:2 毫克/升组血液丙酮酸增高,肝巯基增高,毛砷和脏器砷均超过对照组约 10 倍左右,故 As_2O_3 的毒作用阈浓度可定为 2 毫克/升。0.2 毫克/升组虽然毛砷和脏器砷也高于对照组,但其生化指标、条件反射等均无异常变化,可作为阈下浓度。

二、人群健康调查

英美等国制订砷在饮用水中的最高容许浓度,主要参考了一些国家几次通过饮水引起的亚急性和慢性砷中毒事件,根据事后测得的水砷浓度,加上一定安全系数而确定的。这些事件里中毒者的接触史大约是持续饮用

二年左右,而且每次事件的病例都较少,所测得的水砷浓度也都较高。本次调查目的在于取得较多的数据,并企图寻找经较长接触的无害浓度。因此,本次调查选择了两个地区含砷相对较高的农村居民点作为观察组。当地居民均以地下水为饮用水源,已有一百多年之久,由于当地地下水天然含砷,所以对老人来说可认为是终身接触。

该两地区饮用水井含砷量不一致,根据其浓度高低可分为两大组:(1)高砷组:平均水砷含量约为 0.127—0.178 毫克/升,最高可达 0.213 毫克/升。这类水井都较深,水量充足,多年来从未干枯过,居民反映水质好,味甜。(2)中砷组:平均水砷含量大约在 0.027—0.081 毫克/升,大致在 0.05 毫克/升左右。

对照组选择在相距百里以外的另一农村居民点,饮水中砷含量在 0.003 毫克/升以下,其人口组成、地理环境、生产、生活、医疗卫生等条件均与观察组基本一致,而且主要粮食、烟叶等其它摄入途径的含砷量均相近(见表 6)。

调查指标以慢性砷中毒的典型临床症状和头发含砷量为主,部份人还测定了血色素,血液丙酮酸和血清总巯基含量。

调查结果

本次共体检 2178 人,其中高砷组 883

表 6 饮用水、粮食、烟叶的平均含砷量 (ppm)

地 点	饮 用 水	灌 溉 用 水	面 粉	玉 米 粉	烟 叶
高砷组	0.127—0.178	<0.003	0.11—0.26	0.03—0.09	1.00—1.81
中砷组	0.027—0.081	<0.003			
对照组	<0.003	<0.003	0.26	0.06	1.03—1.33

人,中砷组 505 人,对照组 790 人,均未发现指甲变脆、指甲米氏纹及皮肤高度角化等体征,其它如膝反射消失、四肢感觉异常、脱发、皮肤色素沉着等体征虽有检出,但其检出率与对照组相比无显著性差异 ($p > 0.05$). 血色素、血液丙酮酸和血清总巯基含量也无异常 ($p > 0.05$).

本次共测得发砷 896 份,其中高砷组 383 份,中砷组 206 份,对照组 307 份. 以对照组发砷含量的 95% 上界值(1.5 微克/克)来衡量,高砷组除了女性成年组较低,与对照组无显著差别外,其余如男女老年组、男性成年组、男性青少年组和女性青少年组的发砷超界率均明显高于对照组,有极显著的差别 ($p < 0.01$). 而中砷组的发砷超界率无论男女老少均与对照组无显著性差别 ($p > 0.05$). 由此可见,饮水中含砷量波动在 0.04 毫克/升左右时,未发现对人体有任何不良影响.

三、讨 论

本次砷的毒性试验,大鼠 100 毫克/升组,染毒二十八周而无一死亡. 据资料报道,人的急性致死量是 50—200 毫克不等,说明大鼠对 As_2O_3 的反应不如人敏感. 因此将大鼠的阈下浓度 0.2 毫克/升给予四倍的安全系数作为卫生标准是否合适呢? 根据国内外报道的各有关砷中毒的人群资料分析,引起急性砷中毒的剂量一般约在 20 毫克/升以上;引起慢性砷中毒的剂量约在 0.8 毫克/升以

上;而含 As_2O_3 在 0.2 毫克/升左右的饮用水尚未见过有确凿证据的中毒报道. 1972 年 Goldsmith, G. R. 报道,在美国某地区井水含砷量高低不同,差别在 0.01—1.4 毫克/升之间. 对部分饮用不同含砷量井水的居民进行了体检. 根据 98 份有效体检结果和 66 份水砷—发砷相关资料看出,水砷和发砷呈正相关. 当水砷含量超过 0.05 ± 0.03 毫克/升时,发砷有蓄积趋势;但水砷高低与检出的各种慢性疾病无关. 此份资料与本次人群调查的结果是基本一致的,说明国内外在砷化物对人体的无害浓度方面,都有过基本一致的报道. 因此,该数值是具有参考价值的. 当然,低浓度砷化物对人体的影响和作用机制,都还值得进一步研究.

四、小 结

根据 As_2O_3 的毒性试验,水中 As_2O_3 的阈下浓度是 0.2 毫克/升,相当于 0.16 毫克/升(以砷计). 根据人群健康调查,长年饮用含砷量平均为 0.127—0.178 毫克/升(以砷计)的井水,虽有轻度发砷蓄积,但无任何慢性砷中毒的临床症状和体征,生化指标也无异常. 长年饮用含砷量为 0.04 毫克/升(以砷计)左右的井水,既未查出慢性砷中毒的症状,也无发砷蓄积. 根据目前所获资料来看,我国现行的“生活饮用水卫生标准”(TJ20—76)中规定,饮水中砷不得超过 0.04 毫克/升是安全的.