

内蒙高腐殖酸地下水中碘的分布特征与 IDD 病的关系*

余孝颖(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点开放实验室, 贵阳 550002, E-mail: yxy@public1.gy.gz.cn)

摘要: 为探讨碘在高腐殖酸地下水中的分布特征, 研究内蒙古河套平原地区 51 份水样。分析结果显示, 水质偏碱(平均值 $\text{pH} = 7.91$), 水中腐植酸和 COD 含量均高, 地下水类型属于 $\text{HCO}_3^- \text{Na}$ 和 $\text{HCO}_3^- \text{ClNa}$ 型。在这种高还原型盐水环境中水碘平均浓度达到 $430 \mu\text{g/L}$, 超过了水碘安全浓度范围的上限($5 \sim 200 \mu\text{g/L}$)。相关分析结果显示, 水碘浓度与其它因素的相关顺序是: $\text{COD} > \text{荧光强度} > \text{电导率} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{pH} > \text{As} > \text{井深}$ 。当地地下水中碘的分布呈现出碘浓度随腐植酸含量和盐渍化程度增加而增加的趋势。由于这些因素的综合作用, 当地没有发生高碘型碘缺乏病(IDD)的大面积流行。

关键词: 碘浓度, 腐植酸, 分布特征, 碘缺乏病。

中图分类号: R599 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)03-0056-04

Distribution Characteristics of Iodine in Humic Acid-high Underground Water in Inner Mongolia and Their Relations to Iodine Defect Disease*

Yu Xiaoying(The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China E-mail: yxy@public1.gy.gz.cn)

Abstract: In order to explore the distribution characteristics of iodine in humic acid(HA)-high underground water, the collected 51 water samples from Hetao plain, the central and western part of Inner Mongolia were studied. The analytical results showed that the water samples were relatively alkaline (average $\text{pH} 7.91$) and high concentration of both of HA and COD in samples. The groundwaters were assigned to the $\text{HCO}_3^- \text{Na}$ and $\text{HCO}_3^- \text{ClNa}$ types. In such a highly reducing environment the concentrations of iodine in saline water would amount to $430 \mu\text{g/L}$ of average. The concentrations of iodine in this areas exceed the upper limit of the safety range ($5 \sim 200 \mu\text{g/L}$). The results of correlation analysis showed that the correlation between the concentrations of iodine in groundwater and other factors followed the order of $\text{COD} > \text{fluorescence intensity} > \text{electric conductivity} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{pH} > \text{As} > \text{well depth}$. The distribution of iodine concentrations in local water displayed such a tendency that the increase of iodine with the content of HA and the saliferous degree in groundwater. Because of the combined function of these factors there was no occurrence if high iodine type iodine defect disease over a vast area.

Keywords: iodine, humic acid, distribution characteristics, iodine defect disease.

研究表明, 土壤中的有机质特别是腐殖酸有保持和富集碘的能力。Whitehead 等^[1]研究了英国 9 种类型母质形成的表土中, 富含腐殖酸的泥炭表土碘含量最高。其它国家的研究也证实富含腐殖酸的土壤能保持和富集碘^[2]。地表水通过淋滤渗漏作用可将土壤中可溶的腐殖酸和碘带入潜水中^[3], 在这种高腐殖酸类型的地下水中, 碘的含量范围、分布规律和迁移特征少有报道。特别是在我国的一些高腐殖酸地区,

有的地区流行碘缺乏病(Iodine Defect Disease, IDD), 有的地区流行大骨节病、砷中毒或乌脚病。为探讨其原因和寻找形成地下水中碘含量过低或过高的规律, 笔者在内蒙中西部的高腐殖

* 国家自然科学基金资助项目: 29677018(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China: No. 29677018)
作者简介: 余孝颖(1948~), 女, 副研究员, 研究方向为环境地球化学。
收稿日期: 1999-08-26

酸砷中毒病区采集了 51 份地下水样进行研究

1 材料与方法

1.1 采样区的地质环境情况

30 份水样采自内蒙古河套平原上的阿盟巴音毛道农场、巴盟临河市狼山镇、巴盟五原县什巴乡、乌拉特后旗青山镇等发生了砷中毒的农民家庭饮用水井中。内蒙古河套平原地处河套新断陷盆地,盆地北缘受一系列大的正断层控制,中生代以来盆地大幅度下降,沉积了以河湖相为主的巨厚的松散堆积物。该区地处狼山、大青山山前冲洪积倾斜平原与黄河、大黑河冲湖积平原的交接地带,北部是狼山和大青山,南部是鄂尔多斯高原,区内地势低洼,呈近东西向分布,形成地形上和构造上一致的由南向北倾斜的构造洼地;成为地表水与地下水的盐聚集地,也是有机质和各种风化淋溶物富集的强盐渍化地区^[4]。该地区气候干旱,蒸发强烈,长期引黄灌溉抬高了地下水位,加剧了潜水的垂向蒸发排泄,表层土壤次生盐渍化程度严重。另 21 份水样采自呼和浩特市郊只几梁村,该区主要分布在哈素海以西的黄河冲湖积平原与大黑河冲湖积平原上,北面与大青山山前倾斜平原扇前洼地相连接,部分地段土壤盐渍化严重。粉沙粘土质表层 5m 以下为湖相沉积地层,夹有

大量淤泥质或泥炭层。地下水中有有机质含量很高,水质发黄伴有硫化氢气味,刚打上来的水中有很多甲烷气体,有些甚至可以打火机点燃。过去发现水中砷浓度和腐植酸含量都很高^[5]。在上述两地区共采集居民家中压把井水样 51 份。

1.2 仪器与方法

(1) 碘的测定 水样的总碘含量用碘蓝法^[6]测定,并用 ICP-MS (ELEMENT Model, Finnigang MAT Co)抽查了部分样品,2 种方法测定结果基本相符。

(2) 8 种离子及 COD 的测定 用 Perkin-Elmer Model 630 型原子吸收光谱测定了水样中的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 浓度,用容量法测定了 SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- 浓度, COD_{Cr} 用 WMX-1 型微波消解 COD 测试仪测定。另外还用 TOD-I 型 pH 计和 DDS-II A 型电导仪测定了 pH 值和电导率。

(3) 腐殖酸荧光强度的测定 用日本岛津公司的 RF-540 荧光分光光度计,在激发波长为 340nm,发射波长为 415nm 条件下,以硫酸奎宁为参考标准,按文献^[5]的方法测定了水样中腐殖酸的荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 该区地下水的类型和水碘浓度

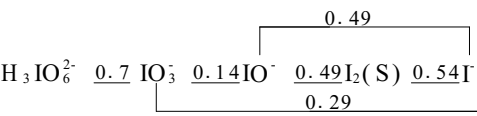
表 1 内蒙古河套平原砷中毒病区 51 口水井水样的理化分析结果/ $mg \cdot L^{-1}$

分析项目	平均值	标准误差	标准偏差	最大值	最小值	样品数	置信度 95%
井深/m	21.52	1.52	10.89	61.00	4.00	51	3.06
K^+	4.39	0.35	2.51	11.10	0.33	51	0.71
Na^+	425.83	47.28	337.64	2040.92	65.12	51	94.96
Ca^{2+}	70.33	7.16	51.12	254.80	11.40	51	14.38
Mg^{2+}	55.66	8.29	59.19	350	14.20	51	16.65
CO_3^{2-}	9.44	1.74	12.40	47.18	0.00	51	3.49
HCO_3^-	638.44	34.76	248.21	1434.23	273.04	51	69.81
Cl^-	363.12	46.89	334.87	1701.52	21.30	51	94.18
SO_4^{2-}	273.87	68.95	492.37	3024.92	0.00	51	138.48
总 Fe	0.62	0.11	0.76	5.28	0.18	51	0.21
I^{-1}	0.43	0.04	0.25	0.87	0.07	51	0.07
As^{5+}	0.53	0.05	0.34	1.12	0.00	51	0.10
荧光强度	27.56	2.91	20.77	69.40	2.3	51	5.84
COD_{Cr}	29.95	2.41	17.21	66.63	4.63	51	4.84
pH	7.91	0.04	0.30	8.37	6.89	51	0.08
电导率 Ω/cm	1.72	0.13	0.93	4.62	0.45	51	0.26

表 1 的测定结果显示,该区水样的荧光强度和 COD 都较高,水质偏碱(pH 平均值为

7.91), 水中溶有大量的有机质特别是含有与台湾乌脚病区荧光特性相似的腐殖酸^[5,7]. 阳离子平均浓度的变化顺序是: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 阴离子平均浓度的变化顺序是: $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$, 地下水类型以 $\text{HCO}_3^- \text{-Na}$ 型和 $\text{HCO}_3^- \text{-Cl-Na}$ 为主.

在这种类型的地下水中, 由于洼地大量有机质分解消耗了氧, 形成了高还原性环境. 碘的最外层电子构型为 $5s^2 5p^5 d^0$, 在碱性溶液中, E_B^0 (V) 为:



易获得 1 个电子而呈 -1 价. 在碱性还原条件

下, 水中的碘主要是以 I^- 形态存在. 实测结果显示, 该区水碘浓度较高, 分布范围 $7 \sim 870 \mu\text{g/L}$, 平均浓度达到 $430 \mu\text{g/L}$. 超过了淡水碘 $5 \sim 200 \mu\text{g/L}$ 的正常变化范围. 虽然目前国际国内都还没有水碘浓度的标准, 但根据王明远^[8]、于志恒等^[9]提出的碘与低碘及高碘甲状腺肿的流行关系, 即著名的碘与甲状腺肿的“U”字型规律, 该值也在水碘的安全范围 ($5 \sim 200 \mu\text{g/L}$) 上限之上. 这个地区存在散发的甲状腺肿病例, 但究竟是因低碘还是高碘引起的, 还未见有过明确的报道. 另外, 平均水碘浓度为 $530 \mu\text{g/L}$, 也高于世界卫生组织 WHO 和我国饮用水标准规定的 $50 \mu\text{g/L}$ 的 10 倍以上.

2.2 该地区地下水中碘浓度的分布特征

表 2 内蒙高腐植酸地下水中碘浓度与其它因素的相关性分析

	井深	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe	As	I	荧光强度	COD	pH	电导率
井深	1															
K ⁺	0.06	1.														
Na ⁺	0.00	0.53	1.													
Ca ²⁺	-0.33	0.40	0.17	1.												
Mg ²⁺	-0.25	0.70	0.75	0.51	1.											
CO ₃ ²⁻	0.31	-0.22	-0.11	-0.41	-0.26	1.										
HCO ₃ ⁻	-0.06	0.45	0.74	0.12	0.58	-0.26	1.									
Cl ⁻	-0.03	0.49	0.83	0.26	0.70	-0.19	0.52	1.								
SO ₄ ²⁻	-0.17	0.58	0.78	0.47	0.82	-0.15	0.50	0.47	1.							
Fe	-0.09	-0.20	-0.09	0.00	-0.02	0.06	0.03	-0.05	-0.10	1.						
As	0.25	0.08	0.18	-0.10	-0.10	0.30	0.03	0.17	0.01	-0.11	1.					
I	0.31	0.25	0.48	-0.13	0.19	0.27	0.50	0.49	0.09	0.07	0.32	1.				
荧光强度	0.59	0.01	0.05	-0.31	-0.27	0.39	0.13	-0.04	-0.15	0.06	0.39	0.73	1.			
COD	0.44	0.23	0.34	-0.14	-0.02	0.28	0.38	0.19	0.10	0.05	0.36	0.82	0.87	1.		
pH	0.37	-0.09	0.17	-0.48	-0.29	0.40	0.08	0.09	-0.15	-0.01	0.56	0.32	0.39	0.32	1.	
电导率	0.03	0.64	0.90	0.32	0.76	-0.10	0.70	0.89	0.64	-0.06	0.22	0.59	0.12	0.43	0.11	1.

从表 2 可以看出, 水碘浓度与 COD、荧光强度、电导率和 pH 显著正相关(r 分别为 0.82, 0.73, 0.59 和 0.32; $P < 0.01$), 与 Na^+ 的浓度也显著正相关($r = 0.48$, $P < 0.01$), 而与 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 的浓度不相关. 水碘浓度还与 HCO_3^- 和 Cl^- 的浓度显著正相关(r 分别为 0.50 和 0.49, $P < 0.01$), 但与 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 不相关. I 与上述各种因素相关程度的顺序是: $\text{COD} > \text{荧光强度} > \text{电导率} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{pH}$. 微量元素方面, 发现 I 与 As 有正相

关关系($r = 0.32$, $P < 0.01$), 但与 Fe 不相关. 另外, 在所研究的含水层范围内, 碘浓度与井深也有正相关关系.

上述相关分析发现, I 浓度与 HCO_3^- 、 Cl^- 和 Na^+ 以及电导率(可反映矿化度)和 pH 值正相关, 这与过去王连祥^[10]有关黄河三角洲高碘地下水类型与无机元素间的关系的研究结果一致. 本次研究的内蒙古砷中毒病区地下水最突出的特点是有机质含量高, 这从水中 COD 和荧光强度 2 项指标反映出来. 水中的有机质主

要是腐植酸^[5], 而碘与腐植酸的相关性超过了上述无机离子, 成为控制水中碘浓度第一因素, 说明在碱性还原环境中, 碘很容易与腐植酸结合, 而且结合物相当稳定. 碘与腐植酸结合的具体价态和形式笔者正在研究中. 值得注意的是, 碘浓度不但与腐植酸正相关, 而且与砷浓度也正相关, 笔者认为这是因为砷也是亲生物元素, 砷与腐植酸正相关($r = 0.39, P < 0.01$), 因而表现出与碘也有一定的相关性.

相关分析显示, 水碘浓度的分布呈现出腐植酸越高碘浓度越高, 地下水盐渍化程度越高碘浓度越高, 在所研究的含水层范围内井深越深、砷含量越高碘浓度也越高的分布特征. 这与当地砷中毒患者很少同时患甲状腺肿病的流行病学调查结果相符.

2.3 内蒙河套砷中毒病区高腐植酸富碘水的成因及其对健康影响的探讨

燕山运动使河套平原成为大型内陆湖盆, 相继沉积了下白垩系、新、老第三系和第四系湖相地层. 随着地质历史的进程, 湖水浓缩在第四纪中期变成咸水湖泊. 上更新世末随着湖水大量外泻, 形成黄河, 使大部分沉积层出露地表. 到全新世, 除局部低洼地带被分割成小湖泊子外, 大部分被黄河及大黑河冲击物所覆盖. 现在的采样地区正是当时湖泊沉积的湖心相, 为淤泥夹粉细砂沉积带, 属全新统下部和上更新统上部地层. 据陈广庭^[11]等研究, 河套平原东部地下水分为南北两带, 南咸水带从乌拉特前旗西山嘴镇沿乌拉山到五原县分布, 水中 Br^- 、 I^- 、 B^{2-} 、 K^+ 的含量很高. 古湖泊中的生物富集了水中的碘沉积于泥砂之中, 形成了有机质和碘含量很高的层位. 湖水后来被粘土和泥砂覆盖, 演变成还原型的高腐植酸富碘含水地层.

根据地下水的碘浓度, 再加上全民食盐加碘, 当地居民的碘摄入量已超过了世界卫生组织 WHO 推荐的成人 $120 \sim 150 \mu\text{g}/\text{d}$ 的标准, 应该是高碘型 IDD 病的流行区, 但事实上不是. 究其原因, 笔者认为主要还是腐植酸抑制了人体对碘的吸收与利用. 黄天祥等^[12]的研究表

明, 腐植酸既能与碘结合降低碘的生物利用率, 又能抑制甲状腺过氧化酶, 减少甲状腺激素的制造, 还能抑制外环去碘酶, 减少甲状腺激素的活化. 由于这些因素的综合作用, 当地没有出现大面积的 IDD 流行, 但有散发的 IDD 病例存在. 至于腐植酸在多大程度上能影响碘的吸收, 目前还没有定量的描述, 因此, 该地区 IDD 病例可能是高碘型, 也可能是低碘型. 而该地区同时又是砷中毒和癌症的高发区. 腐植酸在其中所起的作用, 值得深入研究.

参考文献

- 1 Whitehead D C. Iodine in the U. K. environment with particular reference to agriculture. *J. Appl. Ecol.*, 1979, **16**: 269~ 279.
- 2 В Я. РОВЕН 著 (俄). 中国地质科学院水文地质工程地质研究所科情组译. 溴和碘的地球化学. 北京: 地质出版社, 1977. 44.
- 3 Warwick P, Zhao R, Higgs W J J et al. The mobility and stability of iodine-humic and iodine-fulvic complexes through sand. *The Science of the total Environment*, 1993, **130/131**: 459~ 465.
- 4 李树范, 李浩基. 内蒙古河套地区地方性砷中毒区地质环境特征与成因探讨. *内蒙古地质*, 1995, **1**: 6~ 16.
- 5 余孝颖, 郑宝山, 吕锋洲等. 内蒙砷中毒与台湾乌脚病区饮水中腐植酸的提取与谱学对比研究. *中华预防医学杂志*, 1996, **30**(4): 196~ 198.
- 6 肖惠祥. 离子交换分离比色法测定岩矿中的微量碘. *岩矿测试*, 1987, **6**(4): 320~ 322.
- 7 吕锋洲, 山村行夫, 山内博. 台湾乌脚病区一口井水中荧光物质之研究: 腐殖物质. *台湾医学杂志*, 1988, **87**: 66~ 75.
- 8 王明远, 章申, 李象志. 环境中的碘与地方性甲状腺肿. *环境科学学报*, 1983, **3**(4): 283~ 288.
- 9 于志恒, 胡宣扬, 王世英, 马泰等. 碘与甲状腺肿流行规律的调查研究. *中国地方病学杂志*, 1987, **6**(6): 331~ 334.
- 10 王连祥. 黄河三角洲地区深层地下水中碘的富集及致病问题讨论. *水文地质工程地质*, 1986, **5**: 34~ 37.
- 11 陈广庭. 内蒙古后套平原东部的咸水. *水文地质工程地质*, 1981, **5**: 40~ 42.
- 12 Huang T S, Lu F J, Tsai C W, Chopra I J. Effect of humic acids on thyroidal function. *Journal of Endocrinological Investigation*, 1994, **17**: 785~ 791.