

地方性砷中毒病区人发中微量元素的研究*

蒋玲 鲁生业 张利平 何敏 全涛 徐高升 牛培健

(国家环保局 武汉环境医学研究所, 武汉 430030) (内蒙古临河市卫生防疫站, 临河 015000)
(同济医科大学)

摘要 通过对内蒙古临河市地方性砷中毒病区 271 个头发样品及环境样品测定结果表明: 病区人群发中 As、Cu、K 含量高于对照区; 发 Zn、Se 低于对照区。As、Cu、K、Se 的变化与砷中毒的典型症状有一定相关性; 发中 Se、Zn、Cu 含量与发 As 有等级相关($r = -0.988, -0.794, 0.783$)。

关键词 地方性砷中毒, 微量元素, 头发。

地方性砷中毒(简称地砷病)是由于环境中砷含量过高导致的地球化学性疾病。我国地砷病都发生在新疆、内蒙、贵州等经济较落后的地区。因此, 有必要研究砷中毒与营养元素的关系, 以探索地砷病的机制与防治方法。

1 材料和方法

1.1 人群调查

1.1.1 样本来源及一般调查

在内蒙古临河市地砷病区狼山乡先锋 7 队和民强 6 队, 随机抽取了 127 例居住 1 年以上的当地居民作为调查对象, 其中 7 队 95 例(男性 45、女性 50), 6 队 83 例(男性 41、女性 42), 年龄 4—84 岁。此外, 在没有发现地砷病例的临河市城区抽取了 93 例居民作为对照人群。按调查表方式询问受检者一般情况, 包括居住年限、饮水来源、食物种类等以及有关周围神经炎、神经衰弱、胃肠道异常等自觉症状。体格检查包括全身皮肤色素及掌跖皮肤损害情况等。

1.1.2 人群头发中 6 种元素的测定

(1) 发样采集及前处理 剪取被调查人枕部距头皮 1—3 cm 处发样 1—2 g, 剪碎至 1 cm 左右, 置于高型烧杯中, 用洗发香波浸泡约 2 min 后, 用自来水反复浸泡冲洗至无泡, 再用重蒸馏水冲洗 4 次, 每次 2 min 左右, 晾干后盖上玻璃皿置于烘箱, 80℃ 下干燥至恒重(约 6 h 左

右)。准确称取混均的发样 0.5000 g 于 50 ml 比色管中, 加入 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 3 ml, 松松盖上塞, 等全部头发都消化成液体后, 用自控电热消化器在 140—160℃ 下加热消化, 待约剩 0.5 ml 清亮液体时, 冷却至常温, 以重蒸蒸馏水定容至 50 ml 待测。

(2) 发中微量元素测定 用原子吸收分光光度计测定发样中 As、Se、Zn、Cu、K、Ca 各元素含量, 测定条件参考文献[1]。仪器: 岛津 AA-680 原子吸收分光光度计(日本), VA-90 气态原子化装置(同济医科大学研制, 用于 As、Se 的测定)。实验用国家技术监督局标准物质 GBW0 7601(GSH-1)进行质量控制, 均达标准限度内, 各元素检测下限分别为 As: 0.0002 mg/L、Se: 0.0003 mg/L、Zn: 0.02 mg/L、Cu 0.1 mg/L、K: 0.04 mg/L、Ca: 0.05 mg/L。

1.2 环境因素调查

1.2.1 土壤及食物调查

取土壤及当地居民主食玉米、土豆、小麦、白菜、黄瓜等食物样品, 用硝酸-硫酸-高氯酸混合湿法消化, 以银盐法测定砷含量。另采集当地植物样品, 湿法消化、盐酸二氨基联苯法测定硒含量。

1.2.2 饮用水源中砷及其它 5 种元素含量测定

* 卫生部自然科学基金资助项目

收稿日期: 1995-07-18

取居民饮用井水 50 ml/份,加 1 ml 盐酸保存,直接用原子吸收分光光度法测定,仪器及条件同发中各元素测定。

2 结果与分析

2.1 土壤及食物样品检测结果

由调查得知,当地居民的主食为本地产的小麦及玉米,在所测定的当地居民主食中,含砷量均未超过食品卫生标准。病区的 8 份土壤样品中含砷量也未超过国内土壤卫生标准(表 1),说明砷来源不是土壤、食物链污染。此外,当地牧草样品含硒量为 0.054 ± 0.017 mg/kg,比中国农科院报道的牧草硒含量 0.1 mg/kg 的贫硒标准还低。动物肝组织硒含量为 $0.334 \pm$

表 1 地方性砷中毒病区土壤及食物砷含量(mg/kg)

样品来源	样品数量	最低值	最高值	均值
土壤	8	5.90	8.80	7.55
小麦、玉米	10	0.20	0.80	0.43
土豆	8	0.06	0.14	0.11
鸡蛋	7	0.10	0.50	0.23
黄瓜、白菜	8	0.02	0.10	0.05

表 2 病区及对照区人群发样中 6 种元素含量($\mu\text{g/g}$)比较

样品来源	样品数量	As	Se	Zn	Cu	K	Ca
先锋 7 队	95	1.953	0.350	150.44	11.386	67.452	596.43
民强 6 队	83	1.624	0.468	160.04	8.323	61.353	538.36
对照区	93	0.412	0.477	174.60	7.778	34.386	514.81
7 队-对照区	<i>P</i>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	>0.05
6 队-对照区	<i>P</i>	<0.01	>0.05	<0.01	<0.05	<0.01	>0.05
6 队-7 队	<i>P</i>	<0.05	<0.01	>0.05	<0.01	>0.05	>0.05

2.2.2 各元素含量与砷中毒症状的关系

(1) 色素沉着 有色素沉着的人群发中 As、K 含量高于无色素沉着人群,差异有极显著性意义,发 Cu 含量也是有色素沉着的人群高,差异有显著性意义。Se 则是无症状者高,

0.09 mg/kg,也低于全国平均水平^[2]。说明当地环境中硒含量较低。

2.2 病区水样检测结果

病区水样含砷量为 0.008—0.958 mg/L,先锋 7 队平均为 0.319 mg/L,民强 6 队为 0.190 mg/L;对照区为 0.014—0.117 mg/L(平均 0.0605 ± 0.039 mg/L),病区水样与对照区相比差异有极显著性意义。

从水中其它元素分析结果看,先锋 7 队水样含 Zn 量为 0.037 mg/L,民强 6 队为 0.036 mg/L,两者均显著低于对照区 0.353 mg/L,先锋 7 队及民强 6 队的水样平均含 Se 量分别为 $0.110 \mu\text{g/L}$ 、 $0.118 \mu\text{g/L}$,其余 Cu、K、Ca、元素的含量病区与对照区差异不大。

2.3 发样 6 种元素含量与砷中毒症状的相关性

2.2.1 头发样品中 6 种元素测定结果

地砷病区人群发样 As、Cu、K 含量高于对照区,Zn、Se 低于对照区,Ca 差异无显著性意义(表 2)。

差异有极显著性意义(表 3)。

(2) 掌跖皮肤角化过度 有掌跖皮肤角化过度的人群发中 As、Cu、K 含量高于无症状者,Se 低于无症状者,差异有极显著性意义(表 4)。

表 3 色素沉着与发中各元素含量的关系($\mu\text{g/g}$)

样品来源	样品数量	As	Se	Zn	Cu	K	Ca
无色素沉着者	168	0.985	0.451	162.345	8.664	43.999	524.721
有色素沉着者	103	1.877	0.395	163.995	10.101	62.115	524.952
<i>P</i>		<0.01	<0.01	>0.05	<0.01	<0.01	>0.05

表 4 掌跖皮肤角化过度与发中各元素含量的关系($\mu\text{g/g}$)

样品来源	样品数量	As	Se	Zn	Cu	K	Ca
无角化过度者	157	0.949	0.458	163.614	8.487	42.878	520.220
有角化过度者	114	1.840	0.379	162.089	10.206	61.911	531.113
<i>P</i>		<0.01	<0.01	>0.05	<0.01	<0.01	>0.05

(3) 头发中 As 含量与其它元素之间的关系 发 As 升高而降低, 发 Cu 呈波动上升, 发 K 随头发中各元素含量波动性很大, 将 As 分为 4 个 As 含量而升, 但到 As > 3 $\mu\text{g/g}$ 时又下降等级进行比较, 可以看到头发中 Zn、Se 含量随 (表 5)。

表 5 人群发样中 As 含量与其它 5 种元素含量的关系($\mu\text{g/g}$)

As 含量范围(均数)	样品数量	Zn	Cu	K	Ca	Se
0— (0.430)	126	170.04	8.466	42.270	538.619	0.459
1—2 (1.441)	83	156.94	10.500	57.372	532.934	0.418
2—3 (2.330)	43	156.85	9.433	63.337	432.276	0.402
3— (3.445)	19	156.30	11.157	51.493	607.216	0.348
<i>r</i> (相关系数)		-0.794	0.783	0.533	0.230	-0.988

3 讨论

从本次调查看, 临河地砷病区井水 As 含量要大大超过饮用水卫生标准 0.05 mg/L, Se、Zn 含量较低, 而 Cu 含量高于天然水平^[3]。对照区水样中含 Zn 量达 0.353 mg/L, 比一般天然水高得多^[3], 估计来源为输水管道污染所致。

As 与 Zn 的相互作用未见过报道。笔者调查结果发现地砷病区人发中 Zn 含量有所降低, 这一结果与内蒙杨淑媛所获结果一致^[4], 但头发中 Zn 含量与砷中毒的典型症状之间没有明显关联, 说明病区人发 Zn 降低可能是地区差异造成, 虽然缺 Zn 可导致人群免疫力下降, 但不直接影响砷的毒性。

已有报道指出, Cu^{2+} 可加强砷的毒性^[5], 从笔者调查结果看, 病区发 Cu 含量是升高的, 且与皮肤色素沉着、掌跖皮肤角化过度等砷中毒症状有相关性, 这与新疆胡宇报告的结果不一致^[6]。笔者认为, 低 Zn 是造成病区人群发 Cu 升高的重要原因, 因为 Zn 对 Cu 的吸收有抑制作用。实际上, 在职业性 Cu 中毒病人身上会出现多发性神经炎综合症、神经衰弱综合症、心血管系统损害及胃肠道症状, 内源性 Cu 中毒也有皮肤沉着等症^[7], 这些与砷中毒症状均

有类似之外, 说明机体 Cu 升高会加强砷中毒症状。由于当地居民机体 Cu 升高可能是低 Zn 造成的, 因此补充 Zn 应能降低体内 Cu 含量, 同时增强免疫力, 以减轻砷的毒性作用。

Se 与 As 的拮抗作用已为许多研究证实, 本次调查结果显示, 头发 Se 含量是随发 As 升高而衰减的, 而且民强 6 队人群发 Se 含量虽与对照区没有明显差异, 但与北京市人群平均发 Se 含量 0.535 $\mu\text{g/g}$ 相比仍是低的^[8]。Se 低可能是摄入不足及高 As 摄入促进 Se 排泄等作用造成, 对病区补充 Se 可能降低砷中毒的程度。

本此调查结果表明, 头发 Ca 含量在中毒病区与对照区无明显差异, 这与新疆胡宇结果一致^[6], 而与内蒙张志忠报告的相反^[9]。笔者认为, 砷的毒性作用对机体 Ca 的代谢影响不大, 张志忠所获结果可能是地区差异或其它因素造成。

此外, 病区人群发 K 含量要高于非病区, 且与砷中毒症状有一定相关性, 由于皮肤是一个富含 K 的组织, 在一些角化性皮肤病中, 皮肤棘层肥厚可使表皮含 K 量明显升高^[10], 但 K 与砷中毒之间的关系机理有待于进一步研究。

致谢 本课题得到内蒙古临河市卫生防疫站的大力协助, 并得到同济医科(下转第 43 页)

小。我国 1985 年环境总投资约占 GNP 的 0.66%，1990 年约为 0.80%，预计 2000 年约占 GNP 的 1.5% 左右。本文需要强调的是，直接花费在环境改善上的费用是整个国家真实环境投资的大概估算，因为其对经济增长的间接影响被忽略了。

为了将 λ 转换成环境阻力，需从环境投资的角度出发，确定环境改善弹性 η 的大小。估算 η 比估算 λ 要困难得多。为了计算 η ，有些数字是可以利用的：如通过把水中污染物实际排放量与假想工程（设其具有 1985 年的控制水平）相比较，说明环境治理投资的近似效果。这样的数字与相应的环境投资相配对，可以获得较为松散的 η 值，其范围大约在 0.5—1 之间。如果这个粗糙的范围被接受的话，从 ξ 的含义中可以看出，我国的环境阻力或许是用于环境污染控制投资的 2—3 倍。

η 的估算是很粗糙的。笔者对此问题无力作过深的研究，因为现有的资料不能足以支持更多特殊情况的分析。当需要对 η 作更加肯定的计算时，还要作大量的基础性工作。可以肯定，环境阻力对我国经济的影响大于直接用于环境改善的投资。环境阻力或许是直接环境投资的 2—3 倍。此将得到对环境阻力的现行估算。如到 2000 年，环境投资的范围大约占 GNP 的 3%—4.5%，而不是上述预测的 1.5% 左右。如果整个时间内 η 保持恒定，而 λ 在未来将连续

上升，现在讨论的环境阻力的程度在未来的某个时期内将急剧增加，比方说，半个世纪或更长。当这一天到来时，社会利润率或环境贴现率也许会极大地降低。如果上述情况发生，其经济前景与今天分析的情况将有根本性的差别。

5 结论

(1) 由于存在环境的外部不经济性，社会投资的利润率应该低于私人投资的利润率，两者的差距可以认为是环境阻力作用的结果。

(2) 基于结果论(1)，在社会项目的开发与建设中，采用的环境贴现率应该象社会投资利润率一样，即应该随时间而系统地降低，以贴现未来的效益。较低的环境贴现率有利于环境保护和社会的可持续发展。

参 考 文 献

- 1 Fisher A C et al., J. Econ., 1985, 89(3): 358—370
- 2 Martin L. Weitzman. J. Environ. Econ. Mana., 1994, 26(4): 200—209
- 3 Lind R C et al. Discounting for time and Risk in Energy Policy. Washington, DC: Resources for the Future. 1982: 1—46
- 4 曹瑞钰. 环境经济学. 上海: 同济大学出版社, 1993: 101—103
- 5 杨德明. 当代西方经济学. 太原: 山西经济出版社, 1993: 78—320
- 6 鲍强等. 2000 年环境保护战略目标量化. 中国环境科学出版社, 北京: 1993, 15—37

(上接第 39 页)

大学环境医学研究所曹玉广副教授的悉心指导和帮助，在此谨表衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 李盛亮. 原子吸收光谱法(第一版). 上海: 上海科学技术出版社, 1989: 143
- 2 徐辉碧. 生物微量元素——硒. 武汉: 华中工学院, 1981: 60, 66
- 3 王夔等. 生命中的微量元素(上卷, 第一版). 北京: 中国计量出版社, 1991: 5
- 4 杨淑媛, 邓振中. 巴彦淖尔盟人群发硒发钨分析. 内蒙古

地方病防治研究, 1993; 18(4): 167

- 5 Mason R W, Edward I R. Acute toxicity of combinations of sodium dichromate, sodium arsenate and copper sulphate in the rat. Comp Biochem Physiol C, 1989, 93(1), 1210
- 6 胡宇等. 新疆医学院学报, 1991, 4(1): 54
- 7 王夔等. 生命中的微量元素(下卷, 第一版). 北京: 中国计量出版社, 1991: 148, 165
- 8 梅紫青. 中国兽医杂志, 1985, 11(8): 46
- 9 张志忠等. 内蒙巴盟地区地方性砷中毒病区人群发样 10 种微量元素测定. 全国首届地方性砷中毒学术研讨会论文集. 呼和浩特: 1993: 6
- 10 杨国亮. 皮肤病学(第一版). 上海: 上海医科大学出版社, 1992: 592—651

that PCP removal by granular sludge in UAD reactors was due to biodegradation rather than adsorption and volatilization.

Key words: pentachlorophenol, biosorption, de-sorption, biodegradation, anaerobic.

Photocatalytic Oxidation of Benzene Hexachloride and Pentachlorophenol in Aqueous Solution. Li Tian and Qiu Yanling (School of Environ. Eng., Tongji Univ., Shanghai 200092); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 24–26

Photocatalytic oxidation of low concentration of benzene hexachloride (BHC) and pentachlorophenol (PCP) in aqueous solution is studied with a high pressure mercury lamp as radiation resource and TiO_2 as a catalyst. BHC can be oxidized easily, half life periods of the 4 isomers of BHC are all around 20 minutes. Oxidation rate of γ -BHC is higher under neutral condition. Chlorinated medium products formed in the photocatalytic oxidation of BHC can be gradually removed by further reaction. For PCP reaction rate of photocatalytic oxidation is much higher than that of photolysis. Dechlorination of PCP can be completed within 30 minutes. As the reaction process continues, PCP will be oxidized into simple small molecules and finally mineralized completely. It is predictable that photocatalytic oxidation has bright prospect in advanced treatment of drinking water.

Key words: photocatalytic oxidation, benzene hexachloride, pentachlorophenol, aqueous solution.

The Dissipation and Residue of Quinclorac in Rice Field Water, Soil and Rice Plant. Wang Yiru et al. (Institute of Agro-environmental Protection, Tianjin 300191); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 27–30

Quinclorac is a new herbicide with high efficiency and low toxicity. The field experiments were carried out both in Tianjin and Jilin Province in 1993 and 1994, respectively. It has been found that the herbicide dissipated rapidly from water and leaves. Its half life values in the water was 0.8 days in Tianjin and 2 days in Jilin, and the half life in rice leaves was less than 1 day. The residue in sediment remained quite low during 6 days of half life. No metabolite was detected in soil. Applied to rice field as a 50% WP formulation at the recommended rates of 412.5 g–525 g/hm², one application, preharvest interval 96–105 days, the residue remaining in unpolished rice was less than 0.005 mg/kg, far below MRL, and was safe to humanbeing.

Key words: Quinclorac, metabolite, dissipation, final residue, water, rice, soil.

Wet Air Oxidation Treatment of H-acid Production Waste Liquor. Wang Yongyi et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 31–33

Under the condition of reaction temperatures of 200–250°C, initial oxygen partial pressures of 1–3 MPa, the wet air oxidation (WAO) of H-acid has 2-step process, including rapid reaction step, in which during the first 10 minutes after the beginning of the reaction COD is decreased rapidly, and UV/Vis. absorbance is increased drastically at first and then reduced rapidly, and slow reaction step, in which, both COD and UV/Vis. absorbance are decreased slowly during about 20 minutes.

WAO treatment can improve biodegradability of H-acid significantly. After 1 hour reaction carried out at 160°C and 3 MPa initial oxygen pressure, COD was decreased by 50%, and the BOD₅/COD ratio of 10 g/L H-acid solution was increased from 3.4% to 33.3%. The offgas from the WAO treatment of H-acid contains undetectable amount of SO₂ and nitrogen oxides.

Key words: wet air oxidation, H-acid, biodegradability.

Emission Factors of Trace OCS from Crop Residues Burning and Estimation Its Amount in China. Cao Meiqiu and Zhuang Yahui (Research Center for Eco-Environmental Sciences, CAS, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 34–36

A method of sampling and analysis for trace carbonyl sulfide has been described. The sample is trapped and concentrated at temperature of liquid N₂ and liberated directly into a gas chromatographic column. The concentration of OCS in compressed air as determined as 2.94×10^{-3} μg/L. The method accuracy expressed in term of standard deviation coefficient is ±0.72%. The emission factors of carbonyl sulfide, which were measured during the combustion of rice straws, maize stalks and wheat stalks in an enclosed combustion system, are 1.80, 2.75 and 2.05 g/t for rice straws, maize stalks, and wheat stalks, individual. Standard deviation coefficient are ±6.67%, ±8.36%, and 9.27% for rice straws, maize stalks, and wheat stalks, respectively. Distribution of the amount of crop residues burned in China is presented with a resolution 1° latitude × 1° longitude. The amount of trace OCS could be calculated with their emission factors.

Key words: carbonyl sulfide, biomass burning, emission factor.

The Study of Trace Elements in Human Hair from the Area of Endemic Arsenism. Jiang Ling et al. (Institute of Environ. Medicine, Tongji Medical Univ., Wuhan 430030); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 37–39

217 hair samples and environmental samples from endemic arsenism in Linhe, Inner Mongolia were analyzed. The results showed that the levels of As, Cu and K in hair in studied area were higher than that in control area, but Zn and Se was opposite. The relationship between the typical symptoms of arsenism and the levels of As, Cu, K and Se in hair were found. There were rank correlations between the concentration of Se, Zn, Cu in hair and As in hair (the coefficient = -0.988, -0.794, 0.783, respectively).

Key words: endemic arsenism, trace elements, hair.

Research for the Problem about the Environmental Discount Rate. Wang Yonghang and Fu Guowei (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(1), 1996, pp. 40–43

This paper presents a new formula, which describes the relation between private rate or return and social rate of return. The formula includes two environmental parameters, λ , the fraction of national income spent on environmental investment, and η , the elasticity of environmental improvement with respect to environmental spending. From the formula it can be seen that social rate of return or environmental discount rate should decline systematically over time from the point of view of environmental