

河南省林州——安阳地区地下水微量元素分布特征*

全晓霞^{1,2} 周爱国^{1**} 刘存富¹ 周建伟¹ 张彦鹏^{1,2}

(1. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉, 430074; 2. 教育部生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉, 430074)

河南省林州—安阳地区是全国著名的食管癌高发区,其发病率和死亡率长期分别保持在100/10万以上,严重威胁着人民的生命与健康;食管癌的发生是多种因素相互作用的结果.已知某些重金属元素进入人体过量时可致畸,致突变和致癌,例如:Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Pb等.测试结果表明,几个能够致癌的微量元素在研究区都较高,而保护元素Mo和Se则未检出.本文分析了微量元素的成因、迁移、富集以及与食管癌的相关性,提出相应的防治措施.

1 材料与方法

安阳市位于河南省北部,西部为太行山,东接华北平原,地势西高东低,西部山区为食管癌高发区,东部平原为食管癌中发区或低发区.研究区从山区向平原,水质、水量都具有明显的分带性.所取20组微量元素样品,用HNO₃酸化至pH≤2,密封.分析仪器ICP-MS;型号为Agilent7700;分析试剂HNO₃和HF均为高纯试剂;标准系列为美国Spex公司ClaritasPPT常规多元素混合溶液.样品由中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室测试.

2 结果与讨论

2.1 地下水微量元素分布特征

与致癌有关的8个元素为Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Pb、Mo和Se.通过研究区资料与《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)、《地下水质量标准》(GB/T14848—93)及盘鹰和何小英^[1]对南方岩浆岩区食管癌高发区(108/10万)的有关资料分析对比,发现林安地区地下水微量元素有以下个分布特征:(1)抑制癌元素硒(Se)和钼(Mo)未检出.表明地下水中的硒(Se)和钼(Mo)含量低于1 μg·L⁻¹.(2)与癌症有关的几个微量元素都出现异常,这些元素很可能成为导致食管癌高发新的危险因素;而不仅仅是过去大量研究证明的NO₃⁻和NO₂⁻.盘鹰、何小英^[1]和莫健伟等^[2]研究了广东省潮头地区南澳县食管癌高发区(108/10万)地下水中的微量元素^[1],其中Co(2.52±0.58) mg·L⁻¹、Cr(11.65±1.96) mg·L⁻¹、Cu(33.25±3.77) mg·L⁻¹、Ni(3.96±0.58) mg·L⁻¹、Pb(19.30±3.21) mg·L⁻¹、Mo(14.25±1.39) mg·L⁻¹、Se(2.68±0.22) mg·L⁻¹、Zn(92.69±12.97) mg·L⁻¹.Co、Ni、Cu、Zn、Pb等几个致癌元素含量比安林地区地下水还要高,Fe、Mn、Ni、Zn、Pb等5种元素的含量可能与食管癌发病率有关.(3)安林地区地下水微量元素Co、Ni、Cu、Zn、Pb平均丰度西部山区大于东部平原区,说明食管癌高发区地下水中的微量元素大于食管癌中发区和低发区.Co、Ni、Cu、Zn、Pb高丰度很可能与燕山期花岗岩和邯邢式铁矿分布有关.

2.2 基岩山区地下水微量元素来源分析

基岩山区地下水微量元素出现异常,主要与元素的来源、淋滤、富集条件有关.特别是与花岗岩的出露面积以及矿化和矿体分布有关.大致可分3种类型:(1)善应镇张二庄机井:机井位于花岗闪长岩岩体内,该井井深130 m,其中Ni含量达3.44 mg·L⁻¹,地下水污染严重.其成因可能是花岗岩中分散的伴生元素经淋滤作用进入地下水中.(2)北山庄机井:井深120 m左右,机井位于奥陶系(O₂)灰岩地层内.其西部有花岗闪长岩出露,接触带矿化十分明显,其中Ni含量高达7.77 mg·L⁻¹,根据水文地质条件分析,地下水微量元素异常与花岗岩闪长岩的风化裂隙水补给有关.NO₃⁻含量严重超标,至少在50 mg·L⁻¹以上.这里是食管癌的高发区,食管癌死亡率在80%以上.(3)红旗渠青年洞基岩裂隙泉水:泉出露在半山腰,地层为寒武系(ε),由石英砂岩和薄层灰岩组成,是山区微量元素含量最低的水点,Cr(0.80 mg·L⁻¹)、Co(0.19 mg·L⁻¹)、Ni(1.18 mg·L⁻¹)、Cu(0.80 mg·L⁻¹)、Zn(1.607 mg·L⁻¹)、Pb(0.24 mg·L⁻¹).红旗渠水中微量元素Ni、Co、Cu、Zn、Cr都比泉水高,显然,泉水受到了红旗渠渠水的补给.

2.3 平原区地下水微量元素来源分析

由表1可以看出,平原区地下水微量元素污染严重的是Cr,其次是Zn、Ni和Co.这些异常点的出现,主要是由人为的污染造成的,与山区重金属异常点截然不同.(1)安丰镇邵家屯位于安阳市区西北(O17),井深40 m,Cr含量33.3 mg·L⁻¹,据调查访问,附近有小型工业企业排放污水.(2)北郊乡郭王渡位于安阳市区西北(O19),井深200 m,Zn含

2011年12月2日收稿.

* 国家自然科学基金项目(40972157;41072179)资助.

** 通讯联系人, E-mail: aiguo Zhou@cug.edu.cn; Tel: +86-27-67883060

量 $361\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cr 含量 $15.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 据调查访问, 这里有民办企业镀锌厂. (3) 安阳市地质七队位于安阳市区西南, 处于地下水径流方向的下游, 其西北 200 m 是安阳市玻壳厂, 生产电视机屏幕, 西北 $1\text{--}2\text{ km}$ 是安阳炼钢厂. 井深 70 m , Cr $13.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Ni $2.27\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cu $1.44\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Zn $1.26\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Co $0.57\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 是一个典型的工业污染的地下水点. (4) 东庄镇渡店村位于安阳市区东部内黄县境内, 井深 40 m . Zn 含量 $5.56\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cu 含量 $15.10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Ni 含量 $4.20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cr 含量 $15.90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Co 含量 $0.77\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 构成异常点, 表明重金属元素污染了地下水. 但由于这里为承压水, 脱氮作用明显, NO_3^- 含量为零, 因而是食管癌低发区.

表 1 地下水微量元素分析结果表($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

编号	取样位置	井泉类型	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Mo	Se	备注
HN001	水冶镇北山庄 1	机井(120 m)	5.62	0.54	7.77	0.61	1.15	0.46			
HN003	河顺镇西曲阳	机井(水窖水)	2.87	0.83	3.83	4.11	1.71	0.76			
HN005	东岗镇上燕科	机井和雨水混合	5.97	0.33	1.60	0.89	1.48	0.40			
HN006	红旗渠青年洞	渠水	3.00	0.64	4.01	3.70	1.33	0.44			
HN007	红旗渠青年洞	泉水	0.84	0.19	1.18	0.8	1.67	0.24			
HN008	任村尖庄	泉井	3.52	0.84	3.00	1.29	1.65	0.53			
HN012	水冶镇珍珠泉	泉水	15.50	0.46	2.79	1.16	2.39	0.69			
HN016	伦掌乡众乐村	浅井(10 m)	3.12	0.17	0.83	0.53	0.60	0.55			
HN017	安丰镇邵家屯	机井(40 m)	33.30	0.39	2.19	1.13	1.67	0.54			
HN018	洪河屯彪涧村	浅井(19 m)	2.75	0.42	2.32	1.85	0.96	0.42			
HN019	北效乡郭王渡	机井(200 m)	15.10	0.30	1.58	3.47	361	0.78			
HN020	安阳市地质七队	井水(70 m)	13.80	0.57	2.27	1.44	1.26	0.41			
HN021	善应镇小南海	泉水	9.22	0.46	1.89	1.95	2.27	0.86			
HN022	善应镇张二庄	机井(130 m)	1.84	0.55	3.44	1.26	1.56	0.36			
HN023	许家沟镇下堡村	机井(200 m)	13.2	0.28	1.94	0.73	2.91	0.56			
HN027	桂林镇小店村	机井(水窖水)	7.91	0.47	2.44	1.17	3.74	0.76			
HN031	吕村冯宿村	机井(40 m)	2.16	0.75	1.52	1.60	1.11	0.25			
HN034	东庄镇渡店村	机井(40)	15.90	0.77	4.20	15.10	5.56	1.13			
HN037	安莲寺邵家庄	机井(200 m)	1.74	0.19	1.05	0.79	0.51	0.15			
HN038	马投涧村	机井(70 m)	4.71	0.28	2.16	2.21	1.31	0.23			
	南澳(高)		11.65	2.52	3.96	33.25	92.69	19.30	14.25	2.68	
	汕头(低)		10.63	2.32	4.25	31.83	79.5	17.18	15.68	3.25	
	样品空白		0.0453	0.0129	0.0353	0.033	0.1634	0.0204			矿泉水标准: ≥0.2
	/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)										
	饮用水标准(2006)		≤0.05		≤0.02	≤1.0	≤1.0	≤0.01	≤0.07	≤0.01	
	/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)										
	地下水质量标准		≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤1.0	≤1.0	≤0.05			限量超标: <5.0
	(1993)/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)										
	不宜饮用含量		>0.1	>0.1	>0.1	>1.5	>5.0	>0.1			
	/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)										

通过以上分析可以看出:(1)基岩山区,食管癌高发区地下水中微量元素出现异常,这主要与岩浆杂岩分布,矿化现象较普遍有关.(2)平原区一般是食管癌的中等发育区,本研究发现许多微量元素异常,主要与附近的工业排污有关.(3)位于花岗岩区内的村镇,建议采用“抽出一处理”方案,不论井水或泉井在处理以后再饮用.(4)林州—安阳地区食管癌高发区,不仅亚硝胺(其前体物是 NO_3^- 和 NO_2^-)是危险因素,异常的微量元素也是危险因素之一.(5)居民饮用水除了避开 NO_3^- 和 NO_2^- 高值区,注意饮食习惯以外,还应注意水源保护,防止污染,同时水井尽量远离矿化带.

关键词: 地下水, 微量元素, 食管癌, 相关性.

参 考 文 献

[1] 盘鹰,何小英.食管癌高低发区饮用水微量元素的多元分析[J].癌变 畸变 突变,2005,17(6): 357-359
[2] 莫健伟,姚兴东,张谷兰,等.汕头地区食管癌病因学研究——微量元素对食管癌发病率的影响[J].分析科学学报,1995,11(3): 47-50