

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017020602

韦炳干, 孔畅, 虞江萍, 等. 饮水砷中毒病区水砷形态变化特征[J]. 环境化学, 2017, 36(10): 2214-2218.
WEI Binggan, KONG Chang, YU Jiangping, et al. Changes of arsenic speciation in drinking water from an endemic arsenism area[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(10): 2214-2218.

饮水砷中毒病区水砷形态变化特征*

韦炳干¹ 孔 畅^{1,2} 虞江萍¹ 杨林生^{1,2} 李海蓉^{1,2**} 夏雅娟³ 武克恭³

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所陆地表层格局与模拟院重点实验室, 北京, 100101;
2. 中国科学院大学, 资源与环境学院, 北京, 100049; 3. 内蒙古疾病预防控制中心, 呼和浩特, 010031)

摘 要 水源水经水管传输后,其砷形态的含量及其百分比变化特征研究较少.因此,本文选择内蒙古某饮水型砷中毒病区为研究区,分析饮用的水源水日际和日内总无机砷含量(iAs)、以及水源水传输到用户端的末梢水和储存水的无机砷形态含量(iAs^{III}、iAs^V).结果发现,水源水 iAs^{III}、iAs^V 和 iAs 的平均含量分别为 32.19、64.58、96.77 μg·L⁻¹,末梢水 iAs^{III}、iAs^V 和 iAs 的平均含量分别为 100.11、63.09、163.21 μg·L⁻¹,而储存水 iAs^{III}、iAs^V 和 iAs 的平均含量分别为 14.72、126.41、141.12 μg·L⁻¹.水源水的 iAs^V 和 iAs 含量日内具有明显的变化,iAs 含量在日际间无明显的差异,而 iAs^{III} 和 iAs^V 含量在日际间存在较为明显的变化.此外,水源水、末梢水和储存水的 iAs^{III} 占总无机砷的比例分别为 33.26%、61.33% 和 10.43%,而 iAs^V 占总无机砷的比例分别为 66.74%、38.67% 和 89.57%.该结果表明,饮水砷形态的转化可能受到水与空气接触时间、气温、气压和水温等因素的影响,且水源水在水管传输过程中可能导致末梢水和储存水的 iAs 含量增加.因此,饮水砷的暴露评估应关注不同形态的砷暴露以及饮水类型的砷暴露.

关键词 饮用水, 砷形态, 末梢水, 变化.

Changes of arsenic speciation in drinking water
from an endemic arsenism area

WEI Binggan¹ KONG Chang^{1,2} YU Jiangping¹ YANG Linsheng^{1,2}
LI Hairong^{1,2**} XIA Yajuan³ WU Kegong³

(1. Key Laboratory of Land Surface Pattern and Simulation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100101, China; 2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 3. Inner Mongolia Center for Disease Control and Prevention, Hohhot, 010031, China)

Abstract: Little is known about the changes of arsenic speciation in drinking water after transportation through pipes. Therefore, the concentrations of iAs in source water at different times of same day and in different days were measured. The contents of iAs^{III} and iAs^V in tap water and storage water were also analyzed. The results showed that the mean contents of iAs, iAs^{III} and iAs^V in source water were 32.19, 64.58 and 96.77 μg·L⁻¹, respectively. The values in tap water were 100.11, 63.09 and 163.21 μg·L⁻¹, while they were 14.72, 126.41 and 141.12 μg·L⁻¹ in storage water. The concentrations of iAs^V and iAs varied widely within one day, while the iAs contents varied slightly among different days. Moreover, the proportion of iAs^{III} for the iAs in source water,

2017 年 2 月 6 日收稿(Received: February 6, 2017).

* 国家自然科学基金重点项目(41230749)和国家自然科学基金青年基金(41601559)资助.

Supported by the State Key Program of National Natural Science of China (41230749) and the National Natural Science of China (41601559).

** 通讯联系人, Tel: 01064889198, E-mail: lihr@igsrr.ac.cn

Corresponding author, Tel: 01064889198, E-mail: lihr@igsrr.ac.cn

tap water and storage water were 33.26%, 61.33% and 10.43%. The values for iAs^V were 66.74%, 38.67% and 89.57%. These results indicated that the transformation of arsenic speciation might be influenced by the duration of water exposed to air, air temperature, air pressure and water temperature. The contents of iAs in tap water and storage water increased significantly after the transportation of source water. The results suggest that the arsenic exposure assessment requires attention to arsenic speciation and drinking water types.

Keywords: drinking water, arsenic speciation, tap water, changes.

饮水砷中毒是世界面临的一个环境健康问题^[1-2],我国有超过 30 万人面临饮水砷中毒的风险^[3-4]. 人群对高砷饮水的暴露通常可以引起一系列的健康问题,如皮肤损伤、皮肤癌、高血压、心血管疾病等^[5-9].

不同砷形态具有不同的毒性,无机砷(iAs)的毒性普遍比有机砷强,而三价无机砷(iAs^{III})的毒性则比五价无机砷(iAs^V)强^[10].许多研究表明,人体尿液中 iAs 、一甲基砷(monomethylarsonic acid, MMA)的含量及其所占的百分比越高,以及二甲基砷(dimethylarsinic acid, DMA)的含量和百分比越低,患有砷中毒以及砷相关疾病的风险就越高^[11-12].尿液中无机砷(inorganic arsenic, iAs)、MMA 和 DMA 的含量及其百分比通常可用于衡量人体对砷代谢和甲基化效率,而人体对砷的甲基化效率包括一次甲基化效率和二次甲基化效率,这些效率越低,砷中毒的风险则越高^[13-14].

地下水体中的砷通常以无机形式存在,且以三价无机砷和五价无机砷为主,有机砷含量很小^[15-17].就人体对饮水砷的暴露量与砷中毒关系而言,砷中毒的患病率和严重程度通常与饮水砷含量呈正比关系^[18].然而,人体对饮水中不同形态砷的暴露量及其与砷中毒关系方面的研究仍然较少.另外,在开展饮水砷含量与暴露评估时,主要关注的是水源水无机砷总量,未对水源水在日际间和日内不同时间段的砷形态及其含量,以及水源水经水管运输到用户端的末梢水和储存一段时间后的储存水砷形态及其含量变化特征等进行研究.

因此,本文选择内蒙古某饮水型砷中毒病区为研究区,分析水源水、末梢水和储存水的总无机砷(iAs)、以及三价无机砷(iAs^{III})和五价无机砷(iAs^V)的含量及其百分比的变化特征,为饮水砷暴露评估提供新的视角与依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

本文选择内蒙古托克托县具有砷中毒流行的某村为研究区,该村的饮水砷含量超标^[19].2013 年 12 月和 2014 年 8 月采集饮水水样,在该村唯一饮水水源(地下水)连续 3 d 采集水样,从 10 点到 22 点,每 2 h 采集 1 次,共 18 个水源水样品.另外,采集居民室内的自来水管的水样即末梢水样品 26 份,以及居民储存于水缸中的储存水样品 26 份.末梢水样品采集前,先将水龙头拧开放水 10 min 左右,放掉水管中所储存的水.每 1 份水样采集量约为 100 mL,装入干净的采样瓶,并将样品放置于冷藏箱中,运回实验室放入低温冰箱进行冷冻,等待分析.

1.2 砷含量测定

将待测水样在常温下进行解冻.在进行形态砷含量分析之前,用 0.22 μm 的针筒式过滤器将解冻的水样进行过滤以去除杂质如颗粒物等,防止色谱柱堵塞.然后利用原子荧光光谱仪测定三价无机砷(iAs^{III})和五价无机砷(iAs^V)的含量. iAs^{III} 和 iAs^V 的检出限分别为 0.11、0.39 $\mu g \cdot L^{-1}$.该试验通过平行样品测定和加标回收率来进行质量控制,其中平行样品测定的偏差不超过 5%, iAs^{III} 和 iAs^V 的加标回收率为 83%—94%和 85%—98%.另外,水样中的总无机砷(iAs)含量则是 iAs^{III} 和 iAs^V 的含量之和.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 水砷含量

本文测定了研究区水源水、末梢水和储存水的无机砷含量.由表 1 可知,水源水 iAs^{III} 、 iAs^V 和 iAs 的

平均含量分别为 32.19、64.58、96.77 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,末梢水 iAs^{III} 、 iAs^{V} 和 iAs 的平均含量分别为 100.11、63.09、163.21 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而储存水 iAs^{III} 、 iAs^{V} 和 iAs 的平均含量分别为 14.72、126.41、141.12 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.可见,末梢水和储存水中无机砷的含量显著高于水源水,自来水管在长期输水过程中,水中的无机砷可能在管壁产生累积现象,使管壁吸附大量的无机砷,在水流经过时向水中释放无机砷,而储存水的容器也可能由于长期的存水而使得容器内吸附大量的无机砷,并向水中释放,这可能是导致末梢水和储存水的无机砷含量显著高于水源水的原因.这些结果表明饮水砷含量与砷形态在从水源地到居民住所的水管传输过程中产生明显的变化.

表 1 饮水砷含量
Table 1 Arsenic concentration in drinking water

	水源水 Source water		末梢水 Tap water		储存水 Storage water		P1	P2
	平均值 Mean/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	标准差 SD	平均值 Mean/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	标准差 SD	平均值 Mean/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	标准差 SD		
iAs^{III}	32.19	4.48	100.11	48.96	14.72	38.77	0.000	0.034
iAs^{V}	64.58	10.12	63.09	25.04	126.41	29.65	0.346	0.000
iAs	96.77	8.86	163.21	38.10	141.12	16.11	0.000	0.000

注: P1 为水源水和末梢水间的 T 检验显著值;P2 为水源水和储存水间的 T 检验显著值.
Note: P1 is the significant value of T-test between source water and tap water; P2 is the significant value of T-test between source water and storage water.

2.2 水砷含量日内变化

水源水的砷含量日内不同时间段的变化趋势如图 1 所示. iAs^{III} 的含量在日内不同时间段无显著变化,而 iAs^{V} 和 iAs 含量从上午到下午具有明显的下降趋势,在 18:00 水源水中 iAs^{V} 和 iAs 的含量明显下降.另外,不同季节水源水的砷含量也存在明显的差异^[19].从水源水 iAs^{III} 和 iAs^{V} 含量的变化趋势看,其可能受气温、水温 and 气压等的影响,也可能受到居民用水的影响.

2.3 水砷含量日际变化

本文分析水源水多日 iAs 、 iAs^{III} 和 iAs^{V} 含量及其变化特征,其结果如图 2 所示.水源水中 iAs 含量在日际间无明显的差异,而 iAs^{III} 和 iAs^{V} 含量在日际间存在较为明显的变化.该结果表明,水源水的 iAs 含量较为稳定, iAs^{III} 和 iAs^{V} 在水中并不稳定,其可能受地下水的地球化学过程影响较明显.

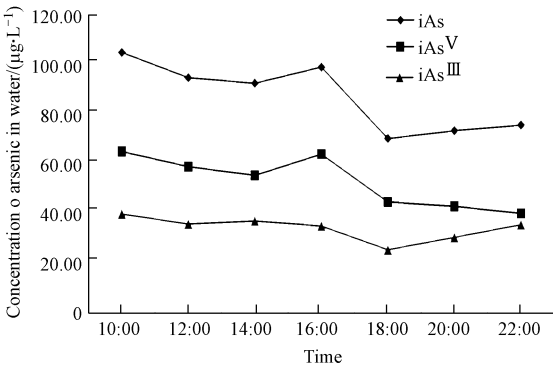


图 1 水源水砷含量在日内的变化
Fig.1 Intra-day variation of arsenic concentration in source water

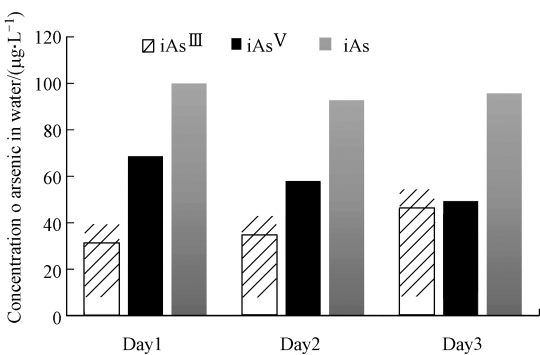


图 2 水源水砷含量日际变化特征
Fig.2 Daily variation of arsenic in source water

2.4 水砷形态分布变化

水源水、末梢水和储存水等 3 种类型水的 iAs^{III} 和 iAs^{V} 的百分比如图 3 所示.水源水、末梢水和储存水的 iAs^{III} 占总无机砷的比例分别为 33.26%、61.33% 和 10.43%,而 iAs^{V} 占总无机砷的比例分别为 66.74%、38.67% 和 89.57%.黄永炳等研究表明,在自然环境条件下 iAs^{III} 向 iAs^{V} 的转化是一个缓慢的过

程,酸性和碱性条件可促进 iAs^{III} 向 iAs^V 转化,而温度、可见光和紫外光均对 iAs^{III} 向 iAs^V 转化产生影响^[20].本研究中不同类型水的 iAs^{III} 和 iAs^V 所占比例存在较大差异,其中储存水的 iAs^V 所占比例最大,水源水次之,而末梢水最小.储存水是接末梢水存储于水缸中,因其与空气接触时间较长, iAs^{III} 易于氧化,导致大部分 iAs^{III} 转化成为 iAs^V .末梢水是通过水管从水源水引进居民住所,水源水在接触空气之前已进入水管,且在水管内流动过程也未与空气接触, iAs^{III} 难以转化成为 iAs^V ,导致末梢水中 iAs^{III} 所占的比例最高.此外,水源水中的 iAs^{III} 和 iAs^V 所占的比例均介于储存水和末梢水之间,这是由于水源水属于自流井,在水到达地表后与空气产生接触,导致水源水中的部分 iAs^{III} 转化成为 iAs^V .

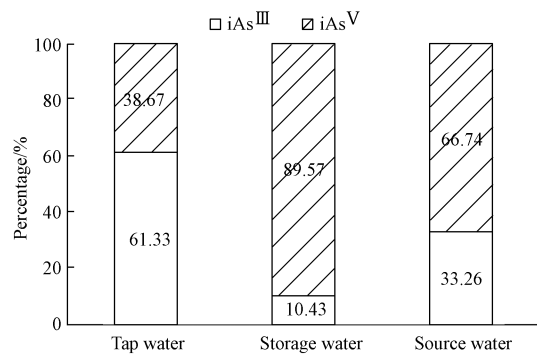


图3 各类型水的 iAs^{III} 和 iAs^V 的含量百分比分布
Fig.3 The proportion of iAs^{III} and iAs^V in different types of water

不同的砷形态具有不同的毒性, iAs^{III} 的毒性普遍比 iAs^V 强.以往的饮水砷中毒研究主要关注水源水的砷含量及其与砷中毒的关系,且砷的暴露评估方面以饮水总砷暴露量为主,较少关注不同无机砷形态即 iAs^{III} 和 iAs^V 的暴露量^[21].安建博等研究发现,饮用水中 iAs^{III} 的增高可导致皮肤损伤程度加重^[22].本文的研究结果表明,饮水砷中毒病区人群对砷的暴露评估不仅需要关注总无机砷的暴露,应在此基础上分别对 iAs^{III} 和 iAs^V 进行暴露评估.另外,本文的研究发现水源水、末梢水和储存水在总无机砷含量以及 iAs^{III} 和 iAs^V 的含量和所占的比例均具有较为明显的差异,因此砷的暴露评估应关注人群的饮水类型以及饮水方式,提高砷暴露评估的准确性.

3 结论 (Conclusion)

根据本文的研究结果可得出饮水砷中毒病区水源水 iAs 、 iAs^{III} 和 iAs^V 在日内存在较为明显的变化,但 iAs 在日际间差异较小,而 iAs^{III} 和 iAs^V 在日际间的差异较为明显.水源水在经过水管传输后,可能由于水管吸附的砷释放导致末梢水和储存水的 iAs 含量显著增加.另外,水源水、末梢水和储存水的 iAs^{III} 和 iAs^V 含量所占的比例具有明显的差异,这可能受到水与空气的接触时间、气温、气压和水温等因素的影响.

致谢 本文作者向内蒙古地方病研究中心和呼和浩特市疾控中心相关工作人员对该研究的饮用水样品采集工作所提供的帮助表示感谢.

参考文献 (References)

[1] WHO (World Health Organization). Arsenic and arsenic compounds [S]. EHC 224. International Programme on Chemical Safety, WHO, Geneva. 2001.

[2] NORDSTROM D K. Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground water [J]. Science, 2002, 296:2143-2144.

[3] RODRIGUEZ-LADO L, SUN G, BERG M, et al. Groundwater arsenic contamination throughout China [J]. Science, 2013, 341:866-868.

[4] 陈保卫, CHRIS L X. 中国关于砷的研究进展. 环境化学[J], 2011, 30(11):1937-1944.

CHEN B, CHRIS L X. Recent progress in arsenic research in China [J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(11):1937-1944 (in Chinese).

[5] DAS N, PAUL S, CHATTERJEE D, et al. Arsenic exposure through drinking water increases the risk of liver and cardiovascular diseases

- in the population of West Bengal, India [J]. *BMC Public Health*, 2012, 12:639-647.
- [6] SAINT-JACQUES N, PARKER L, BROWN P, et al. Arsenic in drinking water and urinary tract cancers; A systematic review of 30 years of epidemiological evidence [J]. *Environmental Health*, 2014, 13:44-75.
- [7] WANG W, CHENG S, ZHANG D. Association of inorganic arsenic exposure with liver cancer mortality; A meta-analysis [J]. *Environmental Research*, 2014, 135:120-125.
- [8] WADE T J, XIA Y, MUMFORD J, et al. Cardiovascular disease and arsenic exposure in Inner Mongolia, China; A case control study [J]. *Environmental Health*, 2015, 14:35-44.
- [9] YANG L, CHAI Y, YU J, et al. Associations of arsenic metabolites, methylation capacity, and skin lesions caused by chronic exposure to high arsenic in tube well water [J]. *Environmental Toxicology*, 2017, 32: 28-36.
- [10] AGUSA T, TRANG P T K, LAN V M, et al. Human exposure to arsenic from drinking water in Vietnam [J]. *Sci Total Environ*, 2014, 488-489:562-569.
- [11] WEI B, YU J, LI H, et al. Arsenic metabolites and methylation capacity among individuals living in a rural area with endemic arseniasis in Inner Mongolia, China [J]. *Biol Trace Elem Res*, 2016, 170:300-308.
- [12] 张强, 郑全美, 席淑华, 等. 高砷暴露致皮肤损伤人群尿液代谢物分析[J]. *环境与健康杂志*, 2009, 26(12):1048-1050.
ZHANG Q, ZHENG Q, XI S, et al. Analysis of urine arsenic metabolites of people with skin lesion caused by high arsenide exposure [J]. *J Environ Health*, 2009, 26(12):1048-1050 (in Chinese).
- [13] LI X, LI B, XU Y, et al. Arsenic methylation capacity and its correlation with skin lesions induced by contaminated drinking water consumption in residents of chronic arsenicosis area [J]. *Environ Toxicol*, 2011, 26:118-123.
- [14] XI S, ZHENG Q, ZHANG Q, et al. Metabolic profile and assessment of occupational arsenic exposure in copper and steel smelting workers in China [J]. *Int Arch Occup Environ Health*, 2011, 84:347-353.
- [15] 曹文庚, 陈南祥, 张翼龙, 等. 杭锦后旗浅层地下水砷赋存形态研究[J]. *南水北调与水利科技*, 2010, 8(6):98-101.
CAO W, CHEN N, ZHANG Y, et al. Study on the combined forms of arsenic in shallow groundwater in the Hangjinhou Banner [J]. *South-to-North Water Transfer s and Water Science & Technology*, 2010, 8(6):98-101 (in Chinese).
- [16] CHEN Y, WU F, GRAZIANO J H, et al. Arsenic exposure from drinking water, arsenic methylation capacity, and carotid intimamedia thickness in Bangladesh [J]. *Am J Epidemiol*, 2013, 178:372-381.
- [17] 罗婷, 景传勇. 地下水砷污染形成机制研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 30(1):77-83.
LUO T, JING C. Research progresson mechanism of arsenic mobilization in ground water [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(1):77-83 (in Chinese).
- [18] MOSAFERI M, YUNESIAN M, DASTGIRI S, et al. Prevalence of skin lesions and exposure to arsenic in drinking water in Iran [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 390:69-76.
- [19] 韦炳干, 高健伟, 柴园庆, 等. 饮水型砷中毒病区人群砷暴露量及尿砷的季节变化[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(4): 204-210.
WEI B G, GAO J W, CHAI Y Q, et al. Seasonal variations of arsenic in drinking water and urine for exposed population from an endemic arsenism region [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(4): 204-210 (in Chinese).
- [20] 黄永炳, 王丽丽, 李晓娟, 等. 砷形态转化及其环境效应研究. *环境污染与防治*, 2013, 35(1):16-20.
HUANG Y, WANG L, LI X, et al. Transformation of arsenic species and its environmental effect [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2013, 35(1):16-20 (in Chinese).
- [21] 崔艳丽, 王三祥, 王正辉, 等. 砷中毒地区外环境砷暴露水平的研究现状[J]. *国外医学医学地理分册*, 2011, 32(2):75-78.
CUI Y, WANG S, WANG Z, et al. Current arsenic exposure in external environment in arsenic areas [J]. *Foreing Medical Science Section of Medgeography*, 2011, 32(2):75-78 (in Chinese).
- [22] 安建博, 牛永权, 赵桂鹏, 等. 饮水型砷中毒地区三价砷含量与皮肤病变的相关性分析[J]. 2014, 28(10):1004-1006.
AN J, NIU Y, ZHAO G, et al. Analysis of the correlation between trivalent arsenic content in drinking water and skin lesions of arsenic poisoning [J]. *Chin J Derm Venereol*, 2014, 28(10):1004-1006 (in Chinese).