

江汉平原地方性砷中毒病区地下水砷含量变化及沉积物砷化学特征研究

周素华 叶恒朋 李明健 熊培生 杜冬云 王靖文

【摘要】 目的 了解江汉平原地方性砷中毒(地砷病)病区地下水砷含量变化,探讨该区域高砷水赋存环境、地下水系统砷的来源。方法 在湖北省仙桃市和洪湖市分别以地砷病患者家为中心点,在3 km半径内各采集30份地下水样品和3个地质钻孔沉积物样芯;砷含量比较采用配对 t 检验或配对符号秩和检验进行分析。结果 仙桃市南洪村2011—2012年水砷浓度低于2006—2007年($t=4.645\ 3, P<0.000\ 1$),洪湖市姚河村2011—2012年水砷浓度高于2006—2007年($S=-150, P<0.000\ 1$);高砷水呈弱酸、弱氧化性,水砷浓度与水样 Cl^- 、 HCO_3^- 、 Fe 、 Mn 浓度正相关,与水样 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度负相关;研究区沉积物中砷浓度为1.500~17.289 mg/kg,砷含量最大值均出现在泥土层,最小值均出现在沙层。结论 江汉平原地砷病区高砷水砷含量的时空间变化程度较大,与中国山西大同盆地、山阴地区、内蒙古河套平原等原生高砷水地区有明显差异,为典型的高砷水赋存环境;研究区沉积物样品中砷含量与岩性结构有密切关系。

【关键词】 地方性砷中毒;地下水;沉积物;江汉平原

Study on the variation of arsenic concentration in groundwater and chemical characteristics of arsenic in sediment cores at the areas with endemic arsenic poison disease in Jianghan Plain

Zhou Suhua¹, Ye Hengpeng², Li Mingjian¹, Xiong Peisheng¹, Du Dongyun², Wang Jingwen². 1 Hubei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Wuhan 430079, China; 2 South-Central University for Nationalities

Corresponding author: Li Mingjian, Email: 276316471@qq.com

This work was supported by grants from the National Natural Science Foundation of China (No. 41203056) and National Natural Science Foundation of Hubei Province (No. 2010CDZ045).

【Abstract】 Objective To understand the variation of arsenic concentration in underground water at the endemic arsenic poison disease area of Jianghan Plain so as to better understand the spatial distribution of high arsenic groundwater, hydro-chemical evolution and source of arsenic in this region. **Methods** Thirty underground water samples were collected respectively around 3 km radius of the two houses where arsenic poisoning patients lived, in Xiantao and Honghu. Sediment cores of three drillings were collected as well. Both paired t -test or paired Wilcoxon Signed Ranking Test were used to compare the arsenic concentration of water. **Results** The arsenic concentration in 2011—2012 appeared lower than that in 2006—2007 at the Nanhong village of Xiantao ($t=4.645\ 3, P<0.000\ 1$), but was higher ($S=-150, P<0.000\ 1$) in the Yaohe village of Honghu. The pH value showed weak acidity with Eh as weak oxidated. Positive correlations were observed between arsenic concentration and Cl^- , HCO_3^- , Fe , Mn . However, negative correlations were found between As and SO_4^{2-} , NO_3^- . The range of arsenic content in the sediment was 1.500 mg/kg to 17.289 mg/kg. The maximum arsenic content existed in the soil layer, while the minimum arsenic content existed in the sand layer. **Conclusion** The concentration of arsenic varied widely with time and space at endemic arsenic poison disease area of Jianghan Plain. Characteristics of these water chemicals showed significant differences, when compared to the groundwater from Datong Basin, Shanxi Shanyin and Hetao Plain of Inner Mongolia, which presented a typical environment with high arsenic contents in the groundwater. The arsenic content in the sediment samples seemed related to the lithologic structure.

【Key words】 Endemic arsenic poison disease; Groundwater; Sediment; Jianghan Plain

DOI: 10.3760/cma.j.issn.0254-6450.2015.06.004

基金项目:国家自然科学基金(41203056);湖北省自然科学基金(2010CDZ045)

作者单位:430079 武汉,湖北省疾病预防控制中心(周素华、李明健、熊培生);中南民族大学(叶恒朋、杜冬云、王靖文)

通信作者:李明健, Email: 276316471@qq.com

我国原生高砷(As)地下水主要分布在山西大同盆地、内蒙古河套平原、新疆及台湾地区^[1-3]。2005年以来,湖北省仙桃、洪湖等地区先后发现饮水型砷中毒病例,确定为我国地方性砷中毒(地砷病)病区。湖北省高砷水筛查结果表明,高砷水主要集中在江汉平原。相比山西大同盆地、内蒙古河套平原,江汉平原高砷地下水发现较晚,但对其地下水砷分布特征、迁移转化规律、富集影响因素等已成为研究热点^[4-7],为此本文对比分析该地区近10年高砷地下水调查数据,以了解高砷水分布、赋存环境及地下水系统砷的来源等。

资料与方法

1. 江汉平原水文地质特征:江汉平原位于湖北省中南部,面积约40 000 km²,属亚热带季风气候;地势低平,平均海拔<35 m;地表组成物质以近代河流冲积物和湖泊淤积物为主,属细砂、粉砂及粘土,第三纪红层仅于平原边缘地区出露。该区域含水岩组为下伏碎屑岩类含水岩组,富水程度极强,地下水埋藏深度普遍在0~5 m,属于浅层地下水,地下水矿化度较高,达0.5~1.0 g/L,硬度为20°~35°,属重碳酸钙镁、钙钠型水^[8]。

2. 样本采集:

(1)水样:2011年6月至2012年7月在江汉平原中部的仙桃市沙湖镇南洪村、洪湖市黄家口镇姚河村,于地砷病居家为中心点的3 km半径内各采集30份地下水水样(手压井平均井深20~30 m),采用500 ml聚乙烯瓶取样。各采样点采取3份平行样,其中1份加入1:1的HNO₃(浓度69%,密度1.4 g/cm³)的浓硝酸与蒸馏水体积比为1:1酸化。2006年测得该地区地下水砷含量最高达2.01 mg/L,远高于我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)限值0.05 mg/L。

(2)沉积物:2012年3-6月在上述地区采集3个地质钻孔沉积物样芯(S.01-03)。钻凿深度均为30 m,直径10 cm的钻孔,采集不同深度代表性岩土样。起钻后,结合岩性的变化每隔2 m切割一个样品。并对沉积物柱芯样品进行岩性描述记录,每个样品柱芯长约15 cm,直径约10 cm。沉积物钻芯样品采集后立即用铝箔包裹,并用2个密封袋密封,以防止样品氧化。样品装入冷藏箱运输,实验室内置于-20℃冰柜内冷藏保存。

3. 实验室检测:

(1)水样分析:现场测定高砷地下水的水化学指

标,pH值、电导率、溶解氧、氧化还原电位(Eh)测定采用美国HachSension Z和HachLDoTMHQ10便携式测定仪;其他水化学指标在水样采集后1周内测试。其中F⁻、Cl⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等采用美国Oionex公司的OX-120离子色谱仪测定;Ca、Mg、Na、K、Fe、Mn等阳离子采用美国热电公司IRrsIntrepid11XSp型ICP-AEs测定;砷及水中砷形态现场分离后的各形态砷含量采用北京吉天公司AFS830用氢化物发生原子荧光法测定。分析地下水样时,加5%的重复样,所有重复样品的误差均<5%。

(2)沉积物样品分析:采用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(GB 7485-87)分析沉积物样品中砷含量。

4. 统计学分析:采用SPSS 13.0统计软件。利用配对*t*检验或配对符号秩和检验分析比较不同年份的水砷含量,Pearson相关方法分析水砷含量与化学离子的相关性。采用Excel 2003和Origin 6.0软件绘图。

结果

1. 高砷水复查:测试30份手压井水样砷浓度,并与2006-2007年同口井的监测结果比较(表1)。结果显示,2011年南洪村饮水型砷中毒区地下水砷含量最大值为0.193 mg/L,最小值低于检测限,平均值为0.043 mg/L,超标[《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)农村分散式供水限值为0.05 mg/L]率为20%。水砷超标率由2006-2007年的50%降至2011年的20%;对比两次水砷含量,经正态性检验, $W=0.9639, P=0.4298$,服从正态分布;进一步采用配对*t*检验, $t=4.6453, P<0.0001$,提示南洪村2011年水砷浓度低于2006-2007年。姚河村饮水型砷中毒区地下水砷含量复查显示,水砷含量最大值为1.558 mg/L,最小值低于检测限,平均值为0.234 mg/L,超标(同上标准)率为36.7%。水砷超标率由2006-2007年的30%上升至2011年的36.7%;对比该村2006-2007年和2011年的水砷浓度,经正态性检验, $W=0.5132, P<0.0001$,不服从正态分布;进一步采用配对符号秩和检验, $S=-150, P<0.0001$,提示姚河村2011年水砷浓度高于2006-2007年。

2. 高砷水赋存环境:江汉平原(南洪村和姚河村)水样水质指标均值与国内其他区域的比较见图1。可见江汉平原调查点地下水pH值平均为6.56(弱酸性),国内其他地区地下水pH值为碱性;调查

表1 江汉平原两村水样点水砷测定

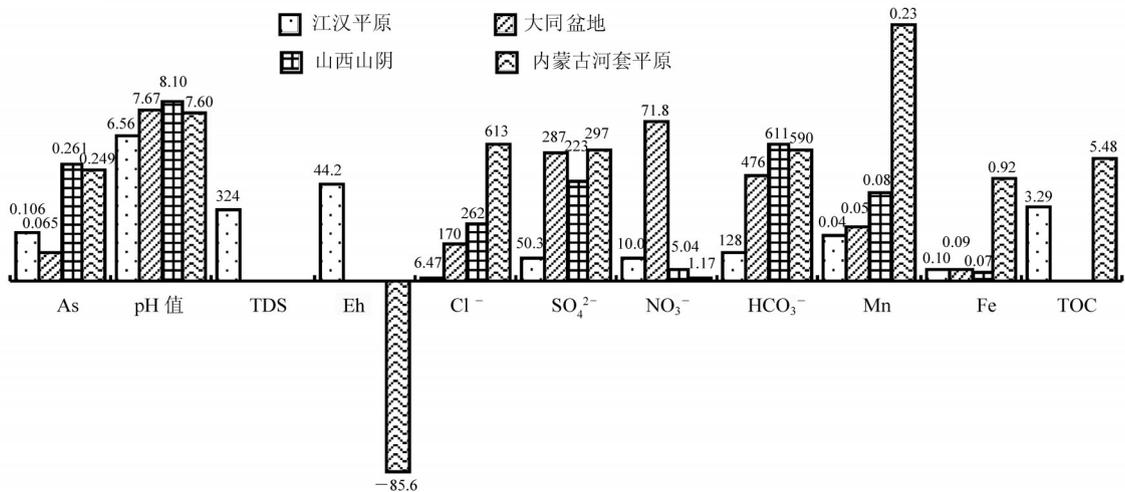
样品 编号	南洪村水砷测定(mg/L)		样品 编号	姚河村水砷测定(mg/L)	
	2006—2007年	2011—2012年		2006—2007年	2011—2012年
1	0.080	0.018	31	1.231	1.558
2	0.133	-	32	/	/
3	0.004	0.021	33	0.030	0.046
4	0.066	0.011	34	0.002	0.003
5	0.015	/	35	/	/
6	0.074	/	36	0.723	1.333
7	0.102	0.068	37	0.070	0.857
8	0.144	0.193	38	/	0.007
9	0.034	0.012	39	/	/
10	2.012	-	40	0.020	0.076
11	0.211	0.051	41	/	0.022
12	0.129	0.098	42	0.030	0.030
13	0.025	/	43	0.214	0.841
14	0.016	/	44	/	0.030
15	0.064	/	45	0.063	0.122
16	0.054	/	46	0.051	0.062
17	0.001	0.002	47	/	/
18	0.091	/	48	/	0.034
19	0.177	0.037	49	/	0.019
20	0.060	/	50	0.020	0.062
21	0.111	0.038	51	0.020	0.046
22	0.006	/	52	/	0.036
23	0.013	/	53	0.020	0.048
24	0.044	0.020	54	/	0.022
25	0.006	0.040	55	0.050	0.132
26	0.037	/	56	0.050	0.133
27	0.063	0.006	57	0.060	0.096
28	0.089	0.063	58	/	0.004
29	0.152	0.051	59	/	/
30	0.011	0.004	60	/	/

正态性检验 $W=0.9639, P=0.4298$ $W=0.5132, P<0.0001$
 配对 t 检验 $t=4.6453, P<0.0001$ 配对符号秩和检验 $S=-150, P<0.0001$

注: / 表示低于检测限0.001 mg/L; - 表示该水井已封闭

点地下水 Eh 值平均为 44.2 mV, 呈弱氧化性, 而内蒙古河套平原则呈较强的还原性。由图 2 可知, 对于水砷浓度较高的水样, 水样的 Cl^- 、 HCO_3^- 、Fe、Mn 浓度均相对较高, 而水样的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度均较低。经 Pearson 相关分析, 水砷浓度与水样 Cl^- ($r=0.382, P=0.003$)、 HCO_3^- ($r=0.375, P=0.003$)、Fe ($r=0.700, P<0.001$)、Mn ($r=0.607, P<0.001$) 浓度正相关, 与水样 SO_4^{2-} ($r=-0.337, P=0.009$)、 NO_3^- ($r=-0.339, P=0.008$) 浓度负相关, 即高砷环境相对高浓度的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 Fe、Mn, 并伴随低浓度 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 。

3. 地下水系统中砷的来源: 检测 3 个地质钻孔沉积物样芯(S.01-03)中砷含量, 砷浓度范围为 1.500 ~ 17.289 mg/kg; 砷含量最大值出现在地表土壤层(S-02 和 S-03)和砂土层(S-01), 最小值出现在粉砂土层(S-01 和 S-02)和砂土层(S-03), 见图 3。显示 S-01 沉积物的砷含量有随深度降低的趋势; S-02 沉积物砷含量随深度先增高后降低, 再升高后又降低; S-03 沉积物砷含量随深度先降低后增高, 再降低。另外, 除少数样品外, 中上层沉积物中砷的含量普遍较高, 下层沉积物的砷含量则较低, 表明地下水系统中砷的富集, 在很大程度上是因为地下水环境, 如 pH 值、氧化还原性的改变, 导致沉积物中的砷释放到地下水系统中。



注: TDS 为总溶解性固体; Cl^- 为氯离子浓度; SO_4^{2-} 为硫酸根浓度; NO_3^- 为硝酸根浓度; HCO_3^- 为碳酸氢根浓度; Mn 为含锰量; Fe 为含铁量; TOC 为总有机碳; Eh 单位为 mV, 其他为 mg/L

图1 江汉平原水样各项水质指标均值与国内其他区域的比较^[7]

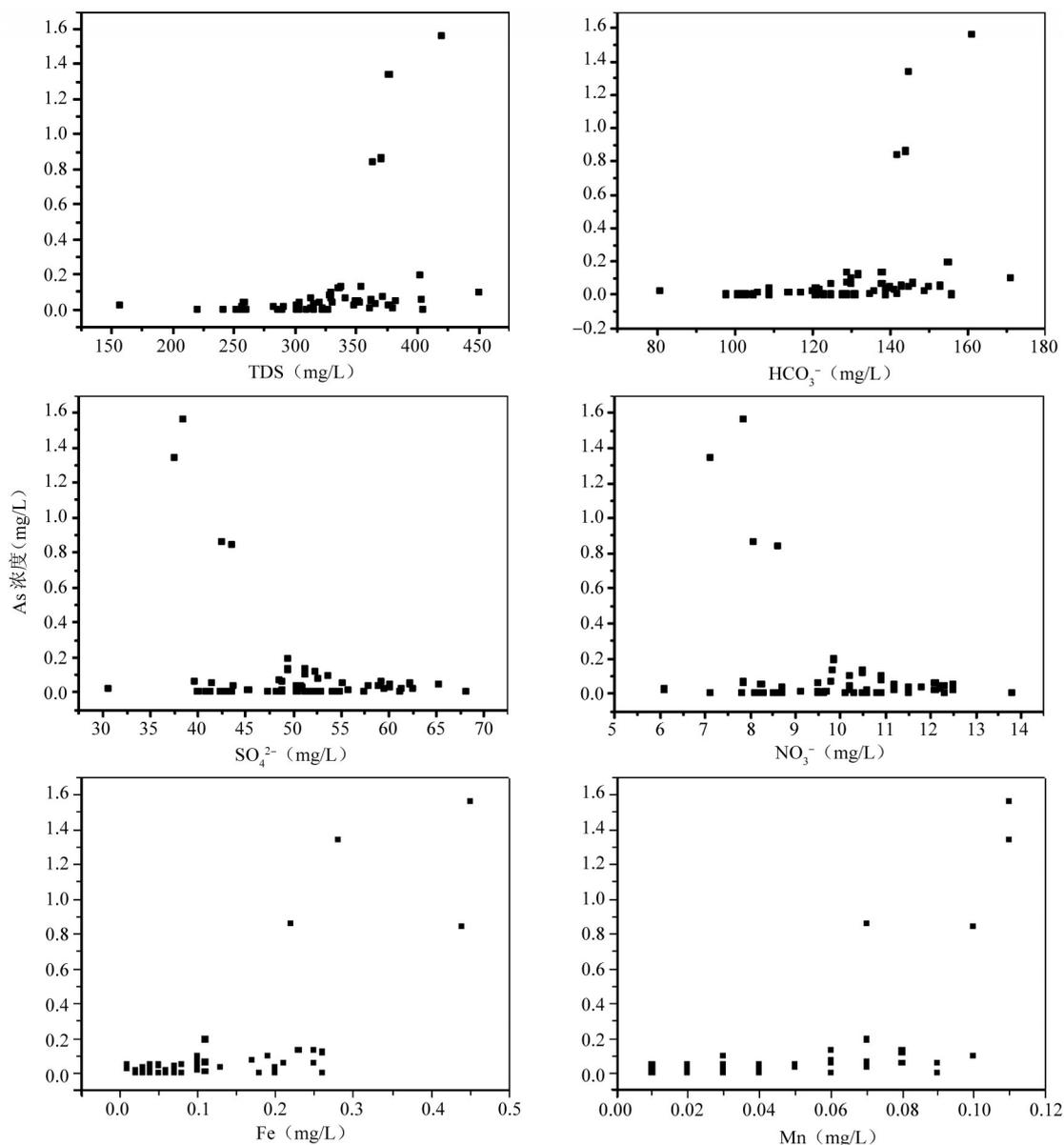


图2 水砷浓度较高水样中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、Fe、Mn与砷的相关性

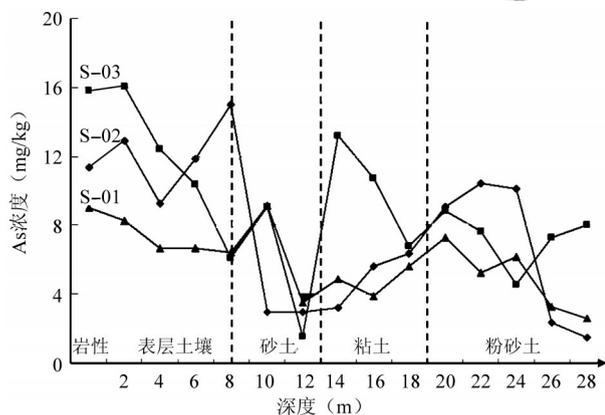


图3 沉积物样品中砷含量与深度及岩性的相关性

讨论

2011—2012年地处江汉平原的南洪村(仙桃市)

饮水型砷中毒区域地下水水砷含量超标率较2006—2007年首次高砷水筛查结果显著降低,而姚河村(洪湖市)却有一定程度的升高。该结果提示高水砷含量的时空间变化程度较大。江汉平原地砷病区高砷水pH值平均为6.56,呈偏酸性,Eh均值为44.2 mV,呈弱氧化性,与山西大同盆地、山阴地区、内蒙古河套平原等原生高砷水地区有明显的差异。内蒙古河套平原Eh均值为-85.6 mV,呈较强的还原性。一般而言,在氧化环境中,地下水中砷的化合物(砷酸盐或亚砷酸盐)可被胶体或铁锰氧化物或氢氧化物吸附,导致地下水砷含量偏低,但在还原环境时,胶体将不稳定或铁(锰)的氢氧化物被还原,形成更为活泼的离子组分,而溶入地下水中^[9]。江汉平原地下高砷水的弱氧化性成因有待进一步研究。

江汉平原地砷病病区地下水砷浓度与水样 Cl^- 、 HCO_3^- 、Fe、Mn 浓度正相关,与水样 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度负相关,是典型的高砷水赋存环境。这与我国山西大同盆地、山阴地区、内蒙古河套平原及国外典型砷中毒病区孟加拉国的研究结果一致^[9-11]。本文调查区域沉积物中砷浓度范围为 1.500~17.289 mg/kg,与典型的现代松散型沉积物中砷浓度(5~10 mg/kg)相当;砷含量最大值均出现在泥土层,最小值均出现在沙层,沉积物样品中砷含量与岩性结构关系密切。

参 考 文 献

[1] Oremland RS, Stolz JF. The ecology of arsenic[J]. Science, 2003, 300(5621):939-944.

[2] Williams PN, Zhang H, Davison W, et al. Organic matter-solid phase interactions are critical for predicting arsenic release and plant uptake in bangladesh paddy soils[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(14):6080-6087.

[3] Barringer JL, Mumford A, Young LY, et al. Pathways for arsenic from sediments to groundwater to streams: Biogeochemical processes in the Inner Coastal Plain, New Jersey, USA[J]. Water Res, 2010, 44(19):5532-5544.

[4] Chauhan VS, Nickson RT, Chauhan D. Ground water geochemistry of Ballia district, Uttar Pradesh, India and mechanism of arsenic release[J]. Chemosphere, 2009, 75(1):83-91.

[5] Jung HB, Bostick BC, Zheng Y. Field, experimental, and modeling study of arsenic partitioning across a redox transition in a bangladesh aquifer[J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(3):1388-1395.

[6] Ye HP, Xiong PS, Yang ZY, et al. Preliminary study of the

distribution profile of arsenic in sediment column of high-arsenic groundwater system at Jiangnan Plain[J]. Environ Sci Technol, 2013, 36(3):24-28, 41. (in Chinese)

叶恒朋,熊培生,杨泽玉,等.江汉平原高砷地下水系统沉积柱中砷分布研究[J].环境科学与技术,2013,36(3):24-28,41.

[7] Wang JW, Ye HP, Xiong PS, et al. Study on the chemical characteristics of groundwater and instructions of high arsenic groundwater at Jiangnan Plain[J]. Environ Pollut Control, 2014, 36(3):35-39. (in Chinese)

王靖文,叶恒朋,熊培生,等.江汉平原高砷地下水区地下水的化学特征及指示[J].环境污染与防治,2014,36(3):35-39.

[8] Gan YQ, Wang YX, Duan YH, et al. Hydrogeochemistry and arsenic contamination of groundwater in the Jiangnan Plain, central China[J]. J Geochem Explorat, 2014, 138:81-93.

[9] Guo HM, Wang YX, Li YM. Analysis of factors resulting in anomalous arsenic concentration in groundwaters of Shanyin, Shanxi province [J]. Environ Sci, 2003, 24(4):60-67. (in Chinese)

郭华明,王焰新,李永敏.山阴水砷中毒区地下水砷的富集因素分析[J].环境科学,2003,24(4):60-67.

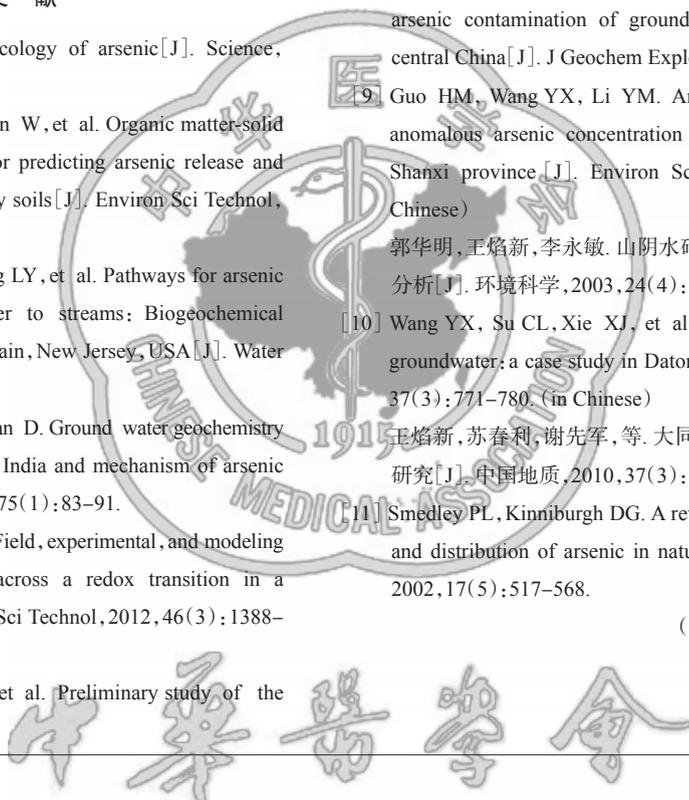
[10] Wang YX, Su CL, Xie XJ, et al. The genesis of high arsenic groundwater: a case study in Datong Basin[J]. Chin Geol, 2010, 37(3):771-780. (in Chinese)

王焰新,苏春利,谢先军,等.大同盆地地下水砷异常及其成因研究[J].中国地质,2010,37(3):771-780.

[11] Smedley PL, Kinniburgh DG. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. Appl Geochem 2002, 17(5):517-568.

(收稿日期:2014-11-25)

(本文编辑:张林东)



中华流行病学杂志第七届编辑委员会通讯编委名单

(按姓氏汉语拼音排序)

陈曦(湖南)	党少农(陕西)	窦丰满(四川)	高婷(北京)	高立冬(湖南)	还锡萍(江苏)	贾曼红(云南)
金连梅(北京)	荆春霞(广东)	李琦(河北)	李十月(湖北)	李秀央(浙江)	林玫(广西)	林鹏(广东)
刘莉(四川)	刘玮(北京)	刘爱忠(湖南)	马家奇(北京)	倪明健(新疆)	欧剑鸣(福建)	潘晓红(浙江)
彭晓旻(北京)	彭志行(江苏)	任泽舫(广东)	施国庆(北京)	汤奋扬(江苏)	田庆宝(河北)	王丽(北京)
王璐(北京)	王金桃(山西)	王丽敏(北京)	王志萍(山东)	武鸣(江苏)	谢娟(天津)	解恒革(海南)
严卫丽(上海)	阎丽静(北京)	么鸿雁(北京)	余运贤(浙江)	张宏伟(上海)	张茂俊(北京)	张卫东(河南)
郑莹(上海)	郑素华(北京)	周脉耕(北京)	朱益民(浙江)	祖荣强(江苏)		