

福建省莆田市黄石乡饮用水亚硝胺污染的调查

陈重昇¹ 俞莉¹ 张汝骥¹ 杨平²

提要 福建省莆田市黄石乡是我国胃癌高发区之一。流行病学调查表明这与提供居民饮用水的木兰溪水系受严重污染有关。本文对32份沿此水系不同地点采集的冬、夏两季水样亚硝酸根及亚硝胺进行了测定。经GC-TEA和LC-TEA共检出6种致癌亚硝胺及3个非挥发性亚硝胺未知峰。冬季因受上游工厂污水的污染,水样中亚硝胺的种类及含量皆明显高于夏季,多层沙石过滤不能有效降低其含量。饮用水的亚硝胺污染可能与该地上消化道癌的高发有关。

关键词 饮用水 亚硝胺

人类胃癌的原因不清,环境、饮食因素可能起关键作用^[1]。流行病学调查表明饮用水的污染与癌症发生可能有一定相关关系^[2, 3]。

福建省莆田市黄石乡是我国胃癌高发区之一,胃癌占其恶性肿瘤死因的第一位,男性调整死亡率为61.19/10万^[4]。其次为食管癌和肝癌。这些癌症的高发主要集中在木兰溪下游^[5]。黄石乡地处木兰溪下游入海口,居民长期以来使用被上游榨糖厂、造纸厂等工业废水严重污染的木兰溪水系的沟水为生活水源。饮用此沟水的黄石、渠岙等乡胃癌死亡率明显高于相邻但饮用井水的笏石、东岙等乡^[6]。近年来,虽有约1/3自然村用沙滤净化饮用水,但效果如何,尚未见有报道。

本研究在黄石乡境内木兰溪水系10个采样点,采集了冬(污水排放期)、夏两季未经和已经沙滤的水样32份,分别测定亚硝酸根(NO_2^- ,亚硝基化合物的前体之一)及亚硝胺含量进行比较,同时采当地井水为对照,以期对该地饮用水的质量及改水措施作一评价。

实验方法

一、采用活性炭小柱富集亚硝胺^[7]:将100ml水样缓缓流过装有经活化的活性炭小柱,用红外线灯在50℃使小柱干燥,然后用100 μ l纯化二氯甲烷洗脱,洗脱液用气相色谱-

热能分析仪(GC-TEA)及液相色谱-热能分析仪(LC-TEA)测定^[8, 9]。

气相色谱用5%FFAP chromosorb G(80~100目)2米玻柱分离;载气为高纯氮,流速40ml/min。柱温由140℃程序升温至195℃,每分钟上升4℃。

液相色谱采用10厘米chromspher Si柱(Chrompack Co)分离。流动相为丙酮:正己烷=5:95,流速0.5ml/min。

热能分析仪(510型, Thermal Electron Co)热解炉炉温为500℃,氧气流量10ml/min,载气为高纯氮,流速30ml/min,真空度0.5torr,冷阱温度-76℃。

标准样为二甲基亚硝胺(NDMA)、二乙基亚硝胺(NDEA)、二丙基亚硝胺(NDPA)、二丁基亚硝胺(NDBA)、亚硝基哌啶(NPIP)、亚硝基吡咯烷(NPYR)、亚硝基吗啉(NMOR),皆为Thermal Electron Co提供。

二、 NO_2^- 测定:取水样20ml加Griess试剂呈色,以分光光度计在540nm波长比色测定。

1 北京市肿瘤防治研究所

2 福建省莆田市医学科学研究所

结 果

一、在水样中共检出 9 种亚硝胺，即NDMA、NDEA、NDPA、NDBA、NPIP、NMOR及3个未知物（表1）。亚硝胺总量范围

冬季为 0.023~0.205ppb，夏季为 0.017~0.053ppb。3种未知物仅在LC-TEA检测中出现，经紫外线照射后即全部消失，可初步证实为非挥发性亚硝胺。

冬季水样中亚硝胺由夏季的5种增加至9

表1 木兰溪水样中亚硝胺测定结果

		NDMA	NDEA	NDPA	NDBA	NPIP	NMOR	未知1	未知2	未知3	总量
检出率	夏	100	100	0	68	6	0	100	0	0	
(%)	冬	100	100	44	31	13	69	88	19	50	
含量	夏	.002~	.004~	未检出	未检出~	未检出~	未检出	.002~	未检出	未检出	.017~
范围		.013	.011		.024	.003		.022			.053
(ppb)	冬	.002~	.006~	未检出~	未检出~	未检出~	未检出~	未检出~	未检出~	未检出~	.023~
		.017	.026	.020	.023	.018	.069	.017	.023	.054	.205
中位值	夏	.007	.007	未检出	.011	未检出	未检出	.007	未检出	未检出	.030
(ppb)	冬	.007	.013	未检出	未检出	未检出	.019	.009	未检出	.012	.085

种，其总量中位值亦由0.030ppb增至0.085ppb，差异非常显著（ $P<0.01$ ）。最常检出和含量最高者为NDMA和NDEA。NMOR及未知物3在夏季水样中未检出，而在冬季水样中检出率很高，分别为69%及50%，差异也非常显著， P 均 <0.01 。

比较各采样点冬夏两季的差异，可见属木

兰溪水系的金山、徐厝、东洋、东埭、西洪、沙板6个村冬季沟水中亚硝胺总量比夏季增加3~6倍，木兰溪主流（下江头、华堤）因河面宽阔，水流急且量大，冬夏两季亚硝胺含量变化不大，而黄石镇地下水（井水）亚硝胺含量在冬夏两季基本恒定不变（表2）。

二、用多层沙石交替过滤净化饮用水（土

表2 各采样点冬夏两季水样中亚硝胺含量(ppb)的比较

	金山	徐厝	东洋	东埭	西洪	沙板	华中	华堤	下江头	黄石*
夏季	0.037	0.027	0.017	0.021	0.038	0.017	0.041	0.051	0.033	0.025
冬季	0.205	0.104	0.105	0.103	0.145	0.099	0.082	0.051	0.042	0.029

*为黄石镇卫生院井水和双星街井水的均值

自来水塔），可明显降低水中 NO_2^- 含量，但对亚硝胺净化效果不显著。当含量较高时，略有效果，而含量低时，几乎无效（表3）。

讨 论

近年来虽然饮用水的质量与癌的关系已引起重视，但工作主要集中在水的致突变性和硝酸盐、亚硝酸盐含量的研究。本文是国内首次使用最先进、最灵敏的检测亚硝胺的手段对胃

癌高发区之一的福建莆田市饮用水进行的一次较详细的调查。发现地处木兰溪下游的黄石乡因上游工厂排污及当地生活废水使水源致癌性亚硝胺的污染严重，尤其在冬季工厂污水排放期，沟水中亚硝胺总量高出当地井水4~8倍。Kimoto等人^[10]在以天然水为来源的自来水中仅检出NDMA、NDEA及NMOR 3种亚硝胺，总量为0.02ppb，与本研究测得的井水中亚硝胺含量在同一水平。我国食管癌高发区山西林

表3 未经和已经过滤的水样中 NO_2^- 及亚硝胺 (NA) 含量的比较

水样 种类	华中		华堤		西洪		东埭	
	河水	土自来 水	河水	土自来 水	河水	土自来 水	河水	土自来 水
NO_2^- 夏	0.17	0.16	0.17	0.05	0.27	0.17	0.18	0.06
(ppm) 冬	0.15	0.06	0.13	0.08	0.27	0.12	0.08	0.09
NA 夏	0.041	0.041	0.049	0.053	0.038	0.041	0.021	0.026
(ppb) 冬	0.082	0.037	0.051	0.051	0.145	0.086	0.103	0.177

县的饮用水用气相色谱—氮检测器法也曾检出痕量NDMA^[11]。本研究使用目前最先进的GC-TEA和LC-TEA手段,除检出NDMA外,还检出了多种致癌亚硝胺,其中NDMA、NDEA、NPIP及NMOR都可在啮齿类动物诱发胃癌^[12,13],同时也可诱发食管癌和肝癌,而这些都是莆田市黄石乡高发的恶性肿瘤,说明饮用水中的亚硝胺与当地这些恶性肿瘤的高发可能有一定联系。

尽管木兰溪上游已开始对冬季工厂生产季节排放的污水采取净化措施,但从本研究结果可以看出水中亚硝胺的种类和含量,冬季比夏季都有明显增加,可以推测采取净化之前污染更为严重。此外,还发现木兰溪下游目前采用的沙石过滤的土法净化手段效果不佳,希有关部门能进一步采取措施,加以改进。

活性炭小柱富集法是目前测定水中亚硝胺较好的方法,其优点是回收率高,样品用量小(仅需水样100ml),还可免去萃取所需的大量繁重劳动,值得进一步推广使用。

Investigation on Nitrosamine in Drinking Water in Huang Shi--A High-risk Area of Stomach Cancer in Fujian Province
Chen Chongsheng, et al., Beijing Institute for Cancer Research

Huang Shi town in Fujian province is one of the high-risk area of stomach cancer in China with a standard mortality rate of 61.19/100 000 in males. Epidemiologic survey showed that it was related to the severe contamination

of Mu-Lan river system by which the drinking water for the residents was provided.

Thirth-three water samples in the summer and winter times, filtrated and unfiltrated, from different spots along this river system were collected. The concentrations of nitrite and nitrosamine were determined. NDMA, NDEA, NDPA, NDBA, NPIP and NMOR by GC-TEA and three unknow peaks preliminarily identified as non-volatile nitrosamine by LC-TEA could be detected in these samples. The kinds and the content of nitrosamine in the samples collected in the winter time were all significantly higher than those collected in the summer. P values were all less than 0.01. Its possible significance in the causes of gastrointestinal tumors is discussed.

Key words Drinking water Nitrosamine

参 考 文 献

1. Haenszel, et al. Stomach cancer among Japanese in Hawaii. J Natl Cancer Inst 1972; 49: 969.
2. 苏德隆. Drinking water and liver cell cancer an epidemiologic approach to the etiology of this disease in China. Chinese Med J 1979; 92: 748.
3. 苏德隆. 饮水与肝癌. 中华预防医学杂志 1980; 14: 65.
4. 张汝麒, 等. 我国胃癌病因综合考察报告. 中华医学杂志 1982; 62: 203.
5. 林金新, 等. 福建省莆田县1973~1975年肿瘤死因回顾调查资料分析. 福建省莆田、长乐县胃癌流行病学、病因学综合考察研究资料汇编 1980.
6. 易应南, 等. 福建省莆田、长乐两县胃癌流行病学、病因学综考研究. 福建医科大学报 1980; 1: 33.

7. 付承光,万谦宏.微型吸附柱富集—高效液相色谱法测定水中痕量N-亚硝胺.分析化学1985;13:595.
8. Fine DH, et al. Trace analysis of volatile N-nitroso compounds by combined gas chromatography and thermal energy analysis. J Chromatogr 1975; 109: 271.
9. Goff V. High-performance liquid chromatography of volatile nitrosamines. IARC Sci Publ 1983; 45: 389.
10. Kimoto WI, et al. Nitrosamines in tap water after concentration by a carbonaceous adsorbent. Water Res 1981; 15: 1099.
11. 赵玉环,等.氮检测器气相色谱法测定水中痕量挥发性N-

亚硝胺.化学通报1982; 89: 25.

12. Lijinsky W, et al. Carcinogenicity of methylated nitrosopiperidine. Int J Cancer 1975; 16: 318.
13. Homburger E, et al. Adenocarcinoma of the glandular stomach following 3-methylcholanthrene, N-nitrosodimethyl or N-nitrosodiethylamine feeding in carcinogen-susceptible in-bred syria hamsters. J Natl Cancer Inst 1976; 57: 141.

(对河北大学付承光教授、万谦宏同志指导使用活性炭小柱富集法测定水中亚硝胺以及对我们工作的大力支持表示感谢)

辽阳地区小儿肺炎的流行病学调查报告

小儿科
辽宁省辽阳市第二人民医院
检验科
中国人民解放军二〇一医院 小儿科
辽宁省辽阳气象站

仇长春 胡君丽 陈少仁 马 凯
李玉英
关景林
陈建东

为探讨辽阳地区小儿肺炎的流行病学因素,现将我院1985~1988年间收治的资料较完整的小儿肺炎2522例进行统计分析,报告如下。

临床资料

我院儿科1985~1988年间共收容小儿肺炎2522例,占同期儿科收容总数的40%,其中男1543例,女979例,为1.6:1,男性高于女性。居住城镇1660例,农村862例,为1.93:1,城镇发病高于农村,占肺炎收容总数的65.8%。治愈2411例,好转101例,死亡10例,治愈率95.6%,好转率4.0%,死亡率0.40%。

肺炎种类: 根据临床表现,结合实验室和X线检查结果,其中新生儿肺炎24例、支气管肺炎1922例、喘型肺炎429例、大叶肺炎147例。

并发症与并存症: 2522例小儿肺炎并心衰494例,呼衰172例、心肌炎94例、脑病39例、肺大泡9例、脓胸及脓气胸79例、肺脓肿28例。并存硬肿症14例、先心病74例、小儿腹泻348例。

流行病学资料

一、收容率与年龄关系: 根据本组病例的统计,

婴幼儿期收容率最高,占肺炎收容总数的79.4%,尤其满月至1岁内的婴儿,共1037例,占肺炎收容总数的41.1%,为肺炎收容率中的高峰年龄。

二、收容率与居住地点关系: 我院地处市中心,故来自城镇患儿共1660例,占收容总数的65.8%,城镇与农村之比为1.9:1。

三、收容率与月份关系: 1~4月份为小儿肺炎收容率的高峰,占收容总数的61.3%。经统计学处理, $u=26.32$, $P<0.01$, 有非常显著意义。

四、收容率与温度关系: 月平均气温 -14.5°C ~ -2°C 时,小儿肺炎收容率最高, 16.2°C 以上最低。经统计学处理, $u=20.00$, $P<0.01$, 有非常显著意义。

五、收容率与湿度关系: 月平均相对湿度57~71%收容率最高, 71%以上收容率最低。经统计学处理, $u=14.38$, $P<0.01$, 有非常显著意义。

六、收容率与气压关系: 月平均气压1022~1026.5 mb 收容率最高, 1000.3~1005.4 mb 收容率最低。经统计学处理, $u=9.97$, $P<0.01$, 有非常显著意义。