

# 高砷煤所致砷中毒的環境地球化學研究

鄭寶山<sup>1</sup> 張 杰<sup>1</sup> 余孝穎<sup>1</sup>  
龍江平<sup>1</sup> 周代興<sup>2</sup> 劉定南<sup>3</sup>

爲了與飲水型砷中毒病區進行比較，作者在研究高砷煤所致砷中毒時引入了“水砷當量”的概念，其意義爲經由食品或空氣攝入1毫克水砷當量的砷，其病理、毒理效價與飲水中1毫克砷相當。

在貴州高砷煤所致砷中毒病區對8個自然村2175人進行檢查，發現砷中毒患者861例。在對照村檢查286人，未發現砷中毒患者。在上述9個自然村採集了居民用煤、室內外空氣、飲水、新鮮及室內砷污染的穀物、蔬菜和副食品、居民尿和頭髮樣品並測定了砷含量。

按照1毫克水砷當量砷等於飲水中1毫克砷，相當於空氣中6.26毫克砷，相當於穀物中3.36毫克砷，相當於副食品中2.0毫克砷的基本估計，對上述調查資料進行了分析，結論如下：

(1)貴州砷中毒病區居民平均每日攝入2.367毫克水砷當量的砷，相當於飲水砷濃度0.95毫克/升。上述數量的砷87.92%來自於砷污染的食品，5.53%來自於砷污染的空氣，6.55%來自於砷污染的飲水。

(2)砷中毒患病率與煤砷濃度間有極顯著的正相關關係。根據兩者間相關迴歸曲線分析，在貴州目前的生活用煤方式和生活衛生條件下，煤砷含量低於45毫克/公斤是安全的（相當於飲水砷濃度0.05毫克/升）。煤砷含量高於100毫克/公斤將有砷中毒患者出現（相當於飲水砷濃度0.20毫克/升）。

關鍵詞：水砷當量，攝入途徑

地方性砷中毒是一種比較常見的地方性疾病，主要分佈在阿根廷、智利、墨西哥、日本和中國[1]。通常地方性砷中毒都是飲用高砷水引起的，而我國西南地區地方性砷中毒是因爲不正常地使用高砷煤造成的。本文根據我們對西南地區高砷煤的調查結果，對此類砷中毒的主要攝入途徑及有關問題進行了討論。

<sup>1</sup> 中國科學院地球化學研究所

<sup>2</sup> 貴州省黔西南州衛生防疫站

<sup>3</sup> 貴州省黔西南州人民醫院

聯絡人：鄭寶山

聯絡地址：貴州省貴陽市觀水路73號

收稿日期：85年3月

接受日期：85年6月

## 1. 環境基本狀況

已在貴州省興仁縣[2]、興義市、安龍縣[2]、織金縣[4]、和開陽縣[5]發現使用高砷煤所致砷中毒。

病區居民使用當地土法開採的小煤窯生產的高砷煤炭，習慣於在室內沒有煙囪的火爐上做飯和取暖，秋季收穫的糧食也在室內乾燥和儲存。

## 2. 地方性砷中毒病情

大約100年前，這一地區開始開採和使用煤炭，高砷煤被開採和使用後，引起砷中毒的流行。已知最早的砷中毒發生在1953年，當地居民稱之爲“癩子病”。引起“癩子病”的煤稱爲“癩子煤”。當時人們未認識到“癩子病”就是砷中毒。

1964年3月至1965年2月，貴州省織金

縣發生砷中毒 75 例，據測定煤中砷含量最高為 7180mg/kg。

1976 年貴州省興仁縣 877 人發生砷中毒，煤中砷含量最高達 9600mg/kg。

1977 年貴州省開陽縣又發生砷中毒將近 100 例，煤中砷超過 100mg/kg。

1991 年至 1992 年，我們對貴州省興仁縣和興義市地方性砷中毒病區居民 8958 人進行檢查，發現砷中毒病人 1548 人，煤的含砷量最高為 8300mg/kg。

砷中毒主要症狀為皮膚色素沈著和掌跖過度角化，伴有神經系統和消化系統非特异性症狀。病人臟器受害主要表現為肝臟非炎症腫大。病人皮膚受損最為明顯，病區居民

死於肝硬化、肝癌及其他癌症明顯高於對照區。

### 3. 樣品採集與分析方法

分別採集了病區和對照區岩石、土壤、地面水、地下水、新鮮糧食蔬菜和居民室內儲存糧食樣品。在病區和對照區還採集了砷中毒病人和健康人的尿、血液、頭髮、指甲和皮膚樣品。

所有樣品均用二乙基二硫代氨基甲酸銀法(Method of Silver of Diethyldithiocarbamate, Ag-DDC)測定樣品砷含量。

### 4. 樣品分析結果與討論

#### (1) 樣品分析結果

樣品分析結果見表 1-5。

表 1 岩石土壤煤砷含量(mg/kg)

	樣品狀況	樣品數	砷含量( $\bar{x} \pm SD$ )
岩石	金礦化地區	27	405.7 $\pm$ 874.8
	對照區	32	11.0 $\pm$ 8.6
煤	金礦化地區	64	876.3 $\pm$ 1702.3
	對照區	18	10.8 $\pm$ 10.0
	砷中毒病區居民用	22	523.8 $\pm$ 601.5
	對照區居民用	10	14.3 $\pm$ 8.8
土壤	使用砷污染水灌溉	31	65.2 $\pm$ 69.5
	正常水灌溉	30	16.6 $\pm$ 8.4
	高砷煤灰污染	48	70.4 $\pm$ 41.1
	未被煤灰污染	21	14.1 $\pm$ 6.0
	對照區	24	12.3 $\pm$ 6.1

$\bar{x}$ ：平均值，SD：標準差

表 2 地面水和地下水砷含量(mg/L)

	採樣地點	樣品數	砷含量( $\bar{x} \pm SD$ )
地面水	小煤窯廢水	32	0.411 $\pm$ 0.282
	廢水污染的水庫水	9	0.199 $\pm$ 0.169
	被污染灌溉用水	33	0.077 $\pm$ 0.046
	天然泉水	12	0.014 $\pm$ 0.003
	未污染水庫水	9	0.028 $\pm$ 0.001
	未污染灌溉水	32	0.022 $\pm$ 0.014
地下水	污染井水	24	0.062 $\pm$ 0.015
	未污染井水	24	0.010 $\pm$ 0.001
	對照區	15	0.013 $\pm$ 0.002

$\bar{x}$ ：平均值，SD：標準差

表 3 食物含砷量(mg/kg)

樣品	採樣地區	樣品狀況	n	含砷量範圍	砷含量( $\bar{X} \pm SD$ )
玉米	病區	新鮮	14	0.32-0.64	0.46 $\pm$ 0.12
	病區	高砷煤	32	1.32-11.3	4.13 $\pm$ 2.76
	非病區	低砷煤	14	0.05-0.37	0.97 $\pm$ 0.17
辣椒	病區	新鮮	14	0.82-4.1	2.32 $\pm$ 1.26
	病區	高砷煤	20	52.5-1090.0	512.0 $\pm$ 300.4
	非病區	低砷煤	18	0.25-4.50	2.12 $\pm$ 1.46
豆類	病區	高砷煤	30	0.10-0.56	0.23 $\pm$ 0.12
	非病區	低砷煤	18	0.15-0.35	0.23 $\pm$ 0.07
薯類	病區	新鮮	8	0.15-0.53	0.30 $\pm$ 0.15
	非病區	新鮮	8	0.15-0.50	0.28 $\pm$ 0.14
蔬菜	病區	新鮮	26	0.12-0.88	0.43 $\pm$ 0.22
	非病區	新鮮	20	0.10-0.81	0.40 $\pm$ 0.24

$\bar{X}$  : 平均值, SD : 標準差

表 4 室內外空氣與降塵砷含量

採樣點	空氣 (mg/L)		降塵 (mg/kg)	
	N	$\bar{X} \pm SD$	N	$\bar{X} \pm SD$
室內：				
廚房	18	0.46 $\pm$ 0.30	15	3800 $\pm$ 4700
客廳	11	0.26 $\pm$ 0.18	15	280 $\pm$ 110
臥室	8	0.072 $\pm$ 0.043	15	78 $\pm$ 18
室外：				
距廚房 5 米	4	0.044 $\pm$ 0.071	15	212 $\pm$ 73
距廚房 50 米	4	0.020 $\pm$ 0.027	10	67 $\pm$ 26
距廚房 150 米	4	0.005 $\pm$ 0.007	10	32 $\pm$ 29
距廚房 200 米	4	低於檢測限	10	17.0 $\pm$ 8.6
對照區廚房	4	低於檢測限	10	67 $\pm$ 15

$\bar{X}$  : 平均值, SD : 標準差

表 5 煤砷含量與砷中毒發病率、尿砷、髮砷含量

地 區	煤砷含量( $\bar{X} \pm SD$ )	使用時間	砷中毒發病率(%)	尿砷(mg/L)	髮砷(mg/Kg)
砷中毒病村 A	3360 $\pm$ 3580	3 月	98.6(144/146)	1.34 $\pm$ 0.67	53.5 $\pm$ 15.9
砷中毒病村 B	1230 $\pm$ 1080	6 月	98.9(185/187)	1.07 $\pm$ 0.57	43.4 $\pm$ 33.5
砷中毒病村 C	381 $\pm$ 44	大於 15 年	32.6(144/442)	1.24 $\pm$ 0.79	48.6 $\pm$ 40.6
砷中毒病村 D	103 $\pm$ 63	3 年	7.7(2/26)	0.44 $\pm$ 0.27	10.8 $\pm$ 7.2
對照村 A	10.8 $\pm$ 10.0	大於 15 年	0.0(0/286)	0.07 $\pm$ 0.03	0.60 $\pm$ 0.40
對照村 B	15	大於 15 年	0.0(0/1947)	0.06 $\pm$ 0.04	0.36 $\pm$ 0.52

$\bar{X}$  : 平均值, SD : 標準差

## (2) 砷攝入途徑分析

根據樣品分析結果可以看出，在開採和使用高砷煤的過程中造成環境廣泛的污染。

從開採高砷煤的礦井流出的廢水含有很高的砷，平均達到 0.441mg/L，超過中國國家飲水衛生標準 7 倍。被廢水污染的水庫水含砷為 0.199mg/L。由於部分砷在水庫內被沉澱或為懸浮有機物及黏土礦物所吸附，由水庫流出的灌溉用水含砷量已降到 0.077mg/L。

使用含砷廢水灌溉的土壤含砷量明顯高於一般土壤，但尚未發現生長在受污染土壤上的糧食和蔬菜含砷量有明顯的變化，由於無人飲用含砷廢水，所以煤礦高砷廢水及由此引起的環境污染，目前尚不是造成砷中毒的原因。

高砷煤燃燒後的煤灰仍含有很高的砷，當地居民有用煤灰改良土壤的習慣，高砷煤灰也造成土壤砷污染，但也未發現在煤灰污染的土壤上生長的糧食和蔬菜含砷量升高。由於長期使用高砷煤，高砷煤灰在村內到處堆放，而當地地下水水位較低，村內井水已

普遍受到砷污染，平均含砷量為 0.062mg/L，超過國家飲水衛生標準。根據文獻，長期飲用這一含砷量水平的水，不會引起砷中毒 [1,6]。

在沒有煙囪和良好通風條件下使用高砷煤，導致室內空氣、室內乾燥和儲存的穀物和食品為砷所污染，居民由污染的空气、食品和飲水攝入過量的砷，是砷中毒發生的主要原因。

煤中砷在燃燒過程中氧化為三氧化二砷，高溫時很容易升華，但它一離開爐火的高溫區立即冷凝成為三氧化二砷微粒，以氣溶膠狀態存在於空氣中，作者認為，人體曝露於空氣中的皮膚，在直接接觸微粒狀態的三氧化二砷時，也會受到砷的危害，這一途徑在砷中毒病人砷的攝入來源上所占的比重，尚有待確定。

## (3) 煤中砷的地球化學

已報導過的中國煤中砷的含量列於表 6，做為對比給出了美國的一些資料，根據我們的研究，西南地區高砷煤有三種類型：

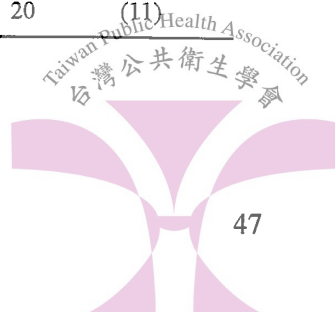
表 6 中國煤炭中的砷 (mg/kg)

樣品情況	含砷範圍	樣品數	平均含量	標準差	備註(文獻)
中國黔西南地區：					
金礦化區	85.0-8300	64	876	1702	
對照區	1.0-31.5	18	10.8	10.0	
砷中毒居民家中煤		22	52.4	602	
對照區居民家中煤		10	14.3	8.8	
雲南省煤樣	U.D.-1504	485	43.6		(7)
雲南省煤樣*	U.D.-456	479	33.8		
全國(陳冰如)	0.32-119	110			(8)**
全國(王運泉)	0.21-97.8	89	7.79		(9)
美國(Finkelman)	U.D.-2200	7676	24	60	(10)
美國東部	1.8-100	23	25	27	(11)
美國西部	0.34-9.8	29	2.3	2.6	(11)
美國伊利諾盆地	1.0-120	99	14	20	(11)

\* 刪除 6 個特高砷煤樣

\*\* 77.3%煤樣含砷低於 8.0(mg/kg)，54.6%煤樣含砷低於 5.0(mg/kg)

U.D. 未檢出



#### A. 與金的礦化作用過程有關的高砷煤

已知的此類高砷煤分布在貴州省興仁縣、興義市、安龍縣的卡林型金礦區內。在地質構造上分布在平行於背斜軸的斷層兩側，越接近斷層面，煤中砷含量越高，不同層的煤，同一層煤的不同部位，煤中砷含量變化極大。煤中砷主要以砷黃鐵礦的狀態存在，煤中砷含量與硫含量間呈正相關關係。

#### B. 與成煤後期熱液改造作用有關的高砷煤

雲南省富源縣老廠礦區是此類高砷煤的典型例子，在礦區含煤地層龍潭組下伏茅口灰岩的假整合面上有螢石礦化現象，並形成一定規模的螢石礦體。該區的煤可明顯分為兩個類型。未受熱液作用的 12 個煤樣，平均含砷 3.0mg/kg(0.5-12.5)，As:S 平均為  $2.4 \times 10^{-4}$ ，受到後期熱液作用的 6 個煤樣，平均含砷 823mg/kg(201.1-1504.2)，As : S 平均為  $1213 \times 10^{-4}$ ，兩者差別顯著，在地質構造上，此類高砷煤與前一類高砷煤相同，也多分布在與主體背斜近於平行的斷層處[7]。

#### C. 成煤期火山活動活躍區的高砷煤

此類高砷煤的成因和分布與二疊紀玄武岩的噴發活動有關。過去曾將峨嵋山玄武岩做為早晚二疊世的分界，認為玄武岩噴發終止後開始龍潭組煤系地層的沉積。近年的研究證實，峨嵋山玄武岩的噴發活動延續了一段較長的時間，自茅口晚期到龍潭早期都有其活動證據。玄武岩的噴發使地表環境中砷的背景濃度明顯升高。在煤系地層沉積的環境裡，流水將砷帶入植物繁茂的成煤區，植物腐爛生成的腐植酸吸附固定了水體中的砷，最後變質形成高砷煤。中國西南貴州省織金縣、開陽縣以及四川省沐川縣的高砷煤可能屬於這類型。

#### (4) 防治措施

為防止此類砷中毒的發生，首先應當封閉生產高砷煤的礦井。根據調查，使用含砷量大於 45mg/kg 的煤時，應當採取措施，加強通風，將含砷廢氣排出室外，含砷超過 100mg/kg 的煤炭不宜作為民用煤。在病區應當號召使用帶有煙囪和通風良好的爐灶。注

意食品衛生，努力解決糧食和食品的乾燥和儲存問題。

### 參考文獻

1. 聯合國環境規劃署等。砷的環境衛生標準。第一版，北京：人民衛生出版社。
2. 金振明等。(未發表資料)。1977。
3. 周代興等。高砷煤污染引起慢性砷中毒的調查。中華預防醫學雜誌，1993, 27(3): 147。
4. 孫波然等。慢性砷中毒的調查報告。衛生防疫資料匯編(貴州省衛生防疫站)，1984, 4: 284。
5. 柯長茂等。生活用煤引起砷中毒的調查報告。環境科學叢刊，1980, 4(10)。
6. 王連方等。地下水砷含量及其與居民慢性砷中毒關係。環境與健康雜誌，1984, 3:22。
7. 周義平。雲南某些煤中砷的分布及控制因素。煤田地質與勘探，1983, 3: 2-8。
8. 陳冰如等。中國煤礦樣中砷、硒、鉻、銻、鈷元素的含量分布。環境科學，1989, 10(6):23-26。
9. 王運泉。煤及其燃燒產物中微量元素分布賦存特徵研究，博士學位論文，中國礦業大學北京研究生部，1994 年 11 月。
10. Finkelman R.B., Trace and Minor elements in coal, In "Organic Geochemistry" (in press)。
11. Gluskoter H.J. et al, Trace elements in coal: Occurrence and Distribution, Minois stage geological Survey, Circular 499, 1977, Urbana IL, USA.