

內蒙砷中毒與台灣烏腳病區飲水中腐植酸的提取與譜學對比研究

余孝穎¹ 鄭寶山¹ 呂鋒洲²
劉聰桂³ 黃天祥⁴ 邢春茂⁵

爲了研究烏腳病的病因和探討在內蒙高腐植酸砷中毒地區今後是否會出現烏腳病，用紅外、紫外和螢光光譜對台灣和內蒙兩病區的水樣進行了對比研究。測定了台灣烏腳病和內蒙砷中毒地區飲水的化學成分、砷含量、螢光光譜和紅外光譜。使用 XAD-7 離子交換樹脂和 Sephadex G-25 凝膠層析法分別提取分離了兩地水樣中的腐植酸，這兩種方法的分離效果相似。研究發現兩地水樣中砷和腐植酸的含量較高，腐植酸的螢光、紫外光譜性質亦相似，紅外光譜略有差異。其對環境和健康的影響，正在進一步研究中。

關鍵詞：砷中毒，腐植酸，螢光光譜

1954 年高聰明等[1]首次報導了台灣西南地區的“烏腳病”，部分學者認爲該病是飲用高砷井水所致。但烏腳病的臨床症狀與典型的砷中毒有很大差異，其病因一直是一個醫學之謎。1975 年呂鋒洲等[2]發現“烏腳病”病區飲水中含有特殊的“螢光物質”，研究證實這種“螢光物質”是腐植酸。

它具有多種生物活性和毒性，在動物身上可誘發類似“烏腳病”的症狀，極可能也是致病因子之一。1993 年海峽兩岸學者[3]對

內蒙砷中毒病區進行考察時發現，內蒙某些高砷井水中也含有“螢光物質”，個別樣品螢光強度高於台灣病區水樣。在本研究中對雙方共同在內蒙和台灣採集的水樣進行了測試對比，並研究了水中腐植酸的兩種提取方法。

一、實驗部分

1. 儀器與試劑

pH (HM-5ES 型、日本產)、電導儀 (DDS-2A 型)、RF-540 型螢光分光光度計(島津公司)、Perkin-Elmer 983 型紅外光譜儀(PE 公司)、XAD-7 陰離子交換樹脂(Sigma)、葡聚糖凝膠 Sephadex G-25(Sigma)、鹽酸、氫氧化鈉、無水乙醇、去離子水。

2. 樣品採集：

內蒙水樣採自呼和浩特市土左旗大只幾梁村一戶居民家中承壓水井。該村位於哈素海以西的黃河沖湖積平原上，井深若幾米以下爲湖相沉積地層，夾有淤泥質或泥炭

¹ 中國科學院地球化學研究所

² 台灣大學生化研究所

³ 台灣大學地質系

⁴ 台灣大學醫學院

⁵ 內蒙地方病防治辦公室

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

層。由有機質存在，硫酸鹽還原作用明顯，水有硫化氫氣味且有甲烷氣伴生。該居民戶全家 7 人中有 4 人砷中毒。據羅振東等[4]調查，該村 271 人中有 28 人發生砷中毒，患病率為 10.3%。

台灣水樣採自烏腳病區台南縣北門鄉，該鄉位於台灣西南海岸沖積平原上，地面水和淺層地下水含鹽度甚高。自本世紀初開始土法開鑿地河井（承壓水井），井深在 100-280 米之間。這一承壓水的地下含水層稱“古亭坑層”是淺海至中深海沉積，中間夾有多層含大量有機質的軟泥，在無氧的硫酸鹽還原過程中，同樣形成砷在水中的富集並伴有甲烷氣體。已經證實只有飲用過地河井水的台灣當地居民才患烏腳病。

在內蒙採水樣 26 升，1 升作為原水檢測。其餘 25 升在電爐上濃縮至 1.2 升（濃縮水）。在台灣北門鄉病區採探井水和淺井水各一份。

3. 實驗方法

先測水樣的 pH 值和電導率，再用新銀鹽法測水中的砷含量[5]。結果見表 1。然後用螢光分光光度計測水樣的螢光光譜。用紅外光譜儀測水中的腐植酸。結果見圖 1 和圖 2。

4. 水中腐植酸的提取分離

(1)直接提取分離：將水樣通過中極性的陰離子交換樹脂 XAD-7 交換柱，收集螢光強度高的組份在水浴上濃縮，得到棕黃色的腐植酸溶液。

(2)濃縮後提取分離

將水樣濃縮至小體積，然後通過葡聚糖凝膠 Sephadex G-25 層析柱分離。以收集液的管號為橫坐標，螢光強度為縱座標作圖。結果見圖 3。再用紫外分光光度計對這兩種提取方法的分離結果進行測試比較，結果見圖 4。

二、結果與討論

1. 兩地水樣討論比較：

表 1 內蒙和台灣兩地水樣理化性質比較

水樣來源	砷含量 (mg/l)	腐植酸相對含量 (以螢光強度計)	pH 值	電阻率(Ω/m)	與電阻率相當之礦化度(g/L)
內蒙呼市大只幾梁井水	0.38	68	7.75	7.58	~ 1.0
內蒙濃縮水	0.70	超過檢測範圍	10.01	1.18	~ 5.0
台灣北門淺井水	0.03	65	7.70	0.154	~30.0
台灣北門深井水	0.16	730	8.90	3.57	~ 2.0

從表 1 中可以看出，台灣淺井水由於大量海水和地表鹽份的混入，礦化度很高。台灣深井水和內蒙原水性質相近，砷和腐植酸含量較高，礦化度較低，pH 值偏鹼。內蒙水樣在濃縮過程中大部分砷隨鈣鎂鹽份沉澱了。但殘留的砷濃度仍大於原水。並因鈣鎂鹽份析出而水質偏鹼。表 1 說明兩地水樣的理化性質相似。

2. 兩地水樣的螢光光譜和紅外光譜比較：

圖 1 是內蒙和台灣水樣螢光光譜比較，圖中譜線 2(實線，台灣北門淺井水)和譜線 3(虛線，內蒙原水)幾乎是兩條重合的譜線，說明這兩份水樣所含腐植酸的性質與強度都相似。譜線 1 是台灣深井水，其螢光強度很大，顯示其腐植酸含量很高。

圖 2 是兩地水樣的紅外吸收光譜。各個吸收峰的位置與峰形有相似之處，也有不同的地方，特別是深井水的紅外光譜與淺井水不一樣，說明由於地質地層條件的不同，腐植酸在聚合度、含氧量等方面有差異。

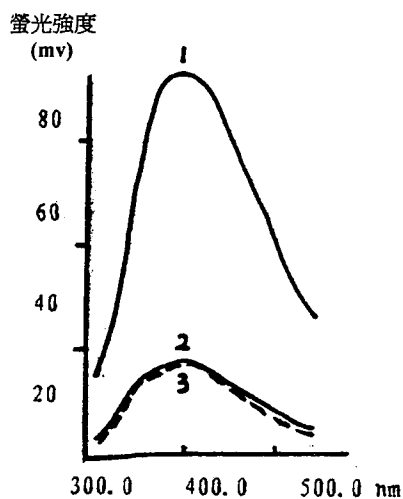


圖1 內蒙水樣與台灣水樣螢光光譜比較
(1.台灣北門深井水 2.台灣北門淺井水 3.內蒙水樣)

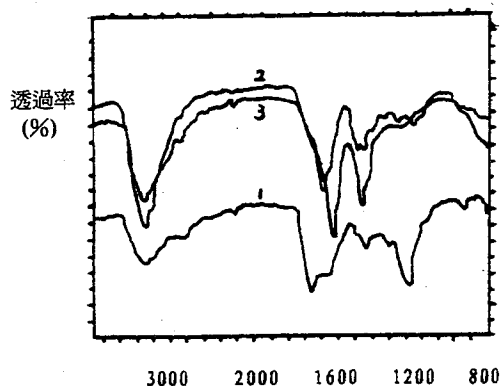


圖2 內蒙水樣與台灣水樣紅外光譜圖比較
(1.內蒙水樣 2.台灣北門淺井水 3.台灣北門深井水)

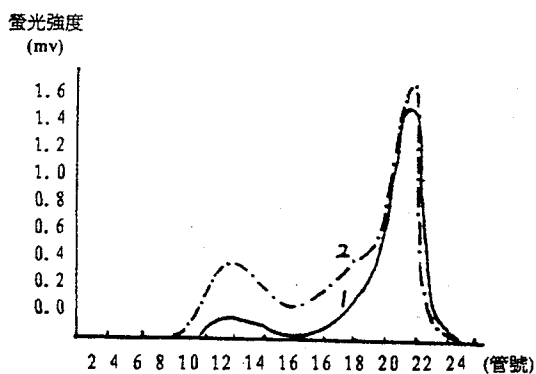


圖3 內蒙水樣和台灣水樣螢光物質分離流出圖

(1.台灣水樣 2.內蒙水樣 Sephadex G-25 分離)

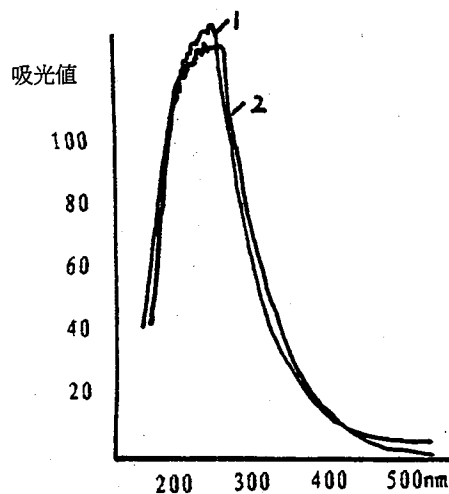


圖4 兩種方法分離結果的紫外光譜圖比較

(1.XAD-7 直接分離 2.Sephadex G-25 分離)

3.兩種提取分離方法的比較：

圖 3 是水樣濃縮後經 Sephadex G-25 分離，內蒙和台灣水樣中螢光物質的分離流出圖。從圖 3 可以看出，兩地水樣都可分離出 S1、S2 兩個峰，峰位置相同，峰形稍有差異。

圖 4 是 XAD-7 離子交換樹脂直接提取與濃縮後用 Sephadex G-25 提取腐植酸兩種方法分離結果的紫外光譜圖比較。從圖 4 中可以看出，兩種方法提取分離的螢光物質最大吸收波段都在 230-260nm。直接分離，方法簡單，分離後的螢光物質呈一單峰。Sephadex G-25，可得 S1、S2 兩個峰，將它們合併，總的吸收值與直接法基本吻合，說明這兩種方法都是可行的。

根據以上測試分析結果，我們認為內蒙砷中毒病區和台灣烏腳病區井水中都含有較高的腐植酸，其螢光性質相似，紅外光譜上有一些差異。種高腐植酸高砷水的生物學效應及對環境和健康的影響，正在進一步研究中。

參考文獻

- 1.高聰明、高上榮，考察特發性脫疽的原因，台灣醫學會雜誌，1954；53-272。
- 2.呂鋒洲，嘉南烏腳病患區井水中“螢光腐植物質”研究之回顧與展望—地方性疾病病因研究之方針，中華生物化學學會雜誌（台灣），1988；17(2)：57。
- 3.鄭寶山，海峽兩岸合作研究烏腳病和地方性砷中毒，中國地方病學雜誌，1994，13(1)：62。
- 4.羅振東、張玉敏、范成萬等，內蒙古鐵門更大只幾梁村慢性砷中毒流行病學調查，中國公共衛生，1993，9(18):347。
- 5.汪炳武、張衛華，新銀鹽法測定微量砷的研究，分析化學，1988，16(5)：419。