

川西北高原壤塘县大骨节病区 水环境微量元素分析

许 模 刘 国 陈 旭 黄 继 张 曦 钟金先

(地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室(成都理工大学), 四川 成都 610059)

摘要:在川西北高原大骨节病区致病因素研究与水文地球化学调查工作中,对大骨节病高发区壤塘县的不同水源类型进行取样并进行中子活化测试。分析结果表明,微量元素在该区域呈富集特征,大体上呈现量高病重、量低病轻的规律,特别是 Se 元素与其他大骨节病区相比较也呈富集特征,但重病区低于轻病区,符合 KBD 研究的一般规律。不同水源类型比较,微量元素总量大小排列为溪沟水>土井水>深井水>沼泽水>泉水。

关键词:大骨节病;微量元素;水文地球化学;壤塘县

中图分类号:P641.3;R648.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2010)03-0600-07

1 前 言

大骨节病是一种地方性变形性骨关节病,国内又叫矮人病、算盘珠病等,国际医学界称本病为 Kaschin-Beck 病。主要侵犯骨骼生长发育期的儿童和青少年,以侵害人体关节软骨、骺板软骨为主,导致软骨坏死,最终骨端膨大、变形的骨关节病。轻者关节增粗、疼痛,影响劳动能力;重者短肢畸形、丧失劳动能力,终生残疾。超过 50% 的患者丧失劳动能力,严重地制约着病区的经济发展和人民群众生活水平的提高。

大骨节病的病因目前尚未明了,比较认可的有 3 种学说,即生物地球化学说(低硒说)、粮食真菌毒素中毒说和水中有机物中毒说^[1],现在又出现了王治伦^[2]的第 4 种环境条件引起的微小病毒 B19 病毒假说。上述学说均有一定的科学依据,但都不能完全解释大骨节病发生和流行的原因,不过其中生物地球化学说、有机物中毒学说、微小病毒学说均将病因或传播途径指向病区地质环境及饮用水水质,病区患病与饮用水的水化学特征存在密不可分的联系。

生物必需的微量元素在人体内含量很低,且对人体的有效性范围很窄,缺乏会导致各种疾病,过量也会导致中毒。微量元素在人体内不能合成,只能靠外界摄取,与人类生存关系密切的饮水是人体摄取微量元素的重要途径^[3]。

根据现场工作调查,壤塘境内村民饮用水水源类型主要有地表溪沟水、地表沼泽水、土井水和泉水,基本无人使用杜柯河、则曲河河水。同时,本次工作施工了部分探采结合井。本文的分析即是基于上述水源类型。针对大骨节病高发区壤塘县的水源类型采用中子活化测试,在此基础上综合分析病区水体中微量元素特征,以期为大骨节病致病因素与微量元素的相关性研究提供科学依据。

2 研究区概况

2.1 自然地理概况

壤塘县地处青藏高原东南缘,地理坐标为东经 100°33'~101°29',北纬 37°28'~32°40',本区属高寒大陆性季风气候,冬季较长,春秋相连,冬天阳光充足,夏季雨量集中,干湿季节明显,气温和降水在垂直方

高;可测定元素范围广,对原子序数 1~83 的所有元素都能测定,并具有多成分同时测定的功能,在同一试样中,可同时测定 30~40 种元素,在环境、生物、地质、材料、考古、法学等微量元素分析工作中得到广泛应用。在实验室对水样进行加热蒸发,收集剩余的坩锅残余物,然后送样分析。

3.3 测试结果

分析测试结果的均值见表 1,表中溪沟水是指位于两条主要流域的溪沟地表水样;土井水指村民挖掘的土井,深度为 2~6 m;深井水为本次探采钻井水水样,是松散层孔隙水与下伏基岩裂隙水的混合水,深度为 20~80 m;河水指则曲、杜柯河大河水样。

表 1 壤塘县不同类型水中子活化分析成果(单位: $\mu\text{g/L}$)
Table 1 Analyses of different types of water by NAA, Zamtang County

元素	则曲河溪沟水	杜柯河溪沟水	土井水	泉水	深井水	沼泽水	河水	长江源区河水
样本数	12	10	5	4	4	3	4	
Fe	6700	1490	6120	690	750	8510	6530	1996
Sc	4.727	0.291	1.963	0.183	0.180	1.277	2.163	2.100
Cr	29.333	9.111	15.25	9.262	<8	9	15.833	12.600
Co	5.167	0.735	2.750	0.625	0.500	1.833	2.600	0.940
Ni	5.700	6.300	5.000	4.000	<6	4.579	3.600	1.170
Zn	83.273	140.600	122.25	145.50	80.000	33.78	98.333	6.460
Rb	39.833	4.375	18.500	4.000	<5	11.33	19.000	31.23
Sr	814.000	1145.020	1295.7	1490.2	1797.0	597.6	886.83	1176.3
Cs	5.525	1.734	1.301	0.775	0.300	1.467	2.933	4.614
Ba	200.667	108.00	185.50	107.75	593.00	85.66	163.33	171.102
Zr	29.148	36.200	23.367	38.500	<10	31.00	21.400	—
Hf	0.865	0.142	0.500	0.088	<0.1	0.420	0.817	—
Ta	0.290	0.034	0.136	0.075	<0.01	0.090	0.160	—
Th	4.070	0.324	2.160	0.231	0.090	1.173	2.071	2.000
U	2.310	5.074	2.725	8.100	5.200	1.233	6.684	1.900
La	10.108	1.710	5.650	1.200	0.680	2.727	6.058	5.600
Ce	19.710	6.670	11.030	3.035	0.440	5.963	11.393	5.000
Nd	11.103	2.521	6.770	2.146	1.600	3.157	6.120	5.100
Sm	2.130	0.543	1.220	0.418	0.450	0.723	1.173	0.930
Eu	0.360	0.103	0.225	0.089	0.110	0.137	0.215	0.170
Tb	0.340	0.091	0.185	0.066	0.090	0.124	0.197	0.140
Yb	0.923	0.177	0.493	0.108	0.110	0.265	0.498	0.370
Lu	0.132	0.022	0.073	0.015	0.010	0.040	0.068	0.067
As	7.820	6.778	5.442	7.749	55.400	10.40	13.811	—
Sb	0.634	0.538	0.573	1.775	3.400	0.533	0.817	0.600
Ag	0.116	0.288	0.090	0.125	0.400	0.120	0.151	—
W	0.466	0.784	0.628	0.423	<0.5	1.167	0.383	—
Br	30.142	30.555	19.124	32.850	8.700	20.10	21.820	—
Se	1.900	3.030	2.151	1.750	1.000	1.467	2.483	0.170
Au	0.00045	0.00052	0.0053	0.00077	0.0029	0.003067	0.00392	—

表中列入了与壤塘县自然地理条件类似的长江河源河水微量元素分析成果^[4]。

4 壤塘县微量元素分析

4.1 铁族元素以及亲铜元素 (Fe、Cr、Ni、Co)

长江河源区地表水 Fe 的含量为 1996 $\mu\text{g/L}$, 高于国内其他区域, 而本区域铁的含量均值达到 4160 $\mu\text{g/L}$, 为长江源区河水的 2.08 倍(图 2)。则曲河流域 Fe 元素含量为长江源区河水的 3.35 倍, 杜柯河流域仅为长江源区河水的 0.75 倍, 这种差异可能是由地层岩性造成的, 则曲河流域主要为新都桥组, 杜柯河流域主要为雅江组, 新都桥组铁元素的含量要大于雅江组。从不同水源类型水看, Fe 元素含量大小排序为: 沼泽水 > 河水 > 土井水 > 溪沟水 \approx 区域平

均 > 泉水 > 深井水(图 3)。本区域的 Cr、Co、Ni 均值为长江源区河水的 1.36 倍。则曲河流域 Cr 元素为 29.3 $\mu\text{g/L}$, 杜柯河流域为 9.1 $\mu\text{g/L}$ 。Ni、Co 等元素也呈现则曲河明显高于杜柯河的规律。这类元素的富集地域性显著, 与则曲河流域的地层岩性及氧化还原环境有关。

4.2 稀土元素 (Ce、La、Nd、Sm、Yb、Eu、Tb、Lu)

稀土元素 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb、Lu 均值均高于长江源区河水值(图 4)。则曲河溪沟水稀土元素含量明显高于杜柯河流域, 这种差异可能与则曲河流域的地层岩性有关。

对区域内不同水源类型的稀土元素含量进行对比分析, 稀土元素含量大小依次为: 溪沟水 > 河水 \approx 土井水 \approx 区域平均 > 沼泽水 > 泉水 > 深井水(图 5)。

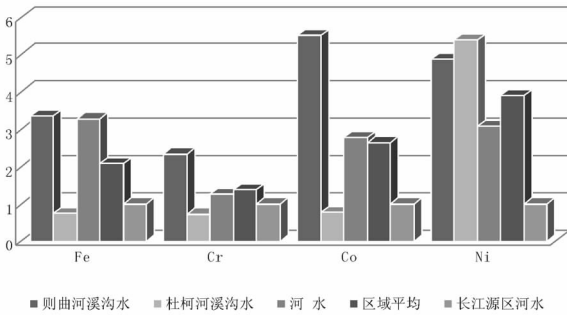


图 2 铁族元素以及亲铜元素流域比较

Fig.2 Comparison between iron family elements and chalcophile elements in different basins

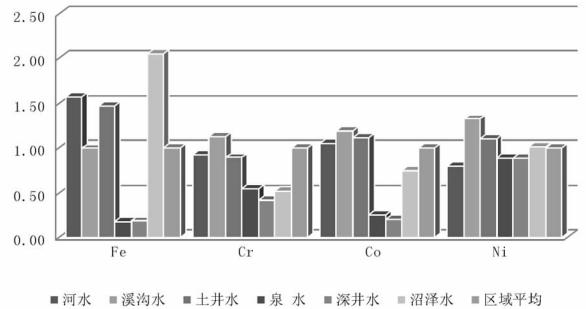


图 3 铁族元素以及亲铜元素不同类型水源比较

Fig.3 Comparison between iron family elements and chalcophile elements in different water sources

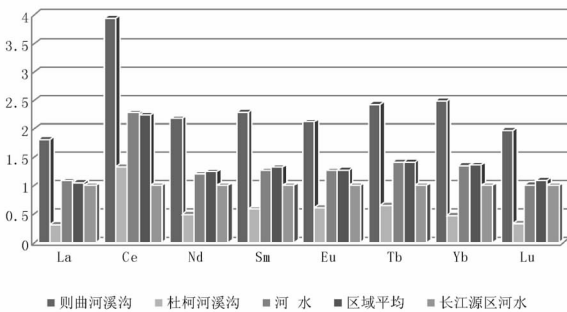


图 4 稀土元素不同流域比较

Fig.4 Comparison between rare earth elements in different basins

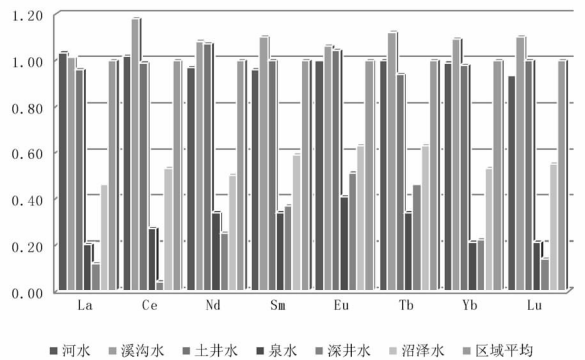


图 5 稀土元素不同类型水源比较

Fig.5 Comparison between rare earth elements in different water sources

4.3 稀有元素(Cs、Rb、Sc)

与长江源区河水值比较,稀有元素 Cs、Rb、Sc 的均值均比长江河源值低,最低值为杜柯河溪沟水,其次为河水,但则曲河流域溪沟水比长江源区河水高(图6),这种差异也可能与则曲河流域的地层岩性有关。

从水源类型上分析,稀有元素含量大小排列为:溪沟水≈区域平均>河水>土井水>沼泽水>泉水>深井水(图7)。

4.4 放射性元素(U、Tb)

区内 U 元素普遍高于长江河源河水值,并且在河水中的 U 元素最高为长江源区河水背景值的 3.5 倍,Tb 元素除杜柯河较低外(为长江源区河水 0.65 倍),其他均高于长江源区河水(图8),这种差异也可能与则曲河流域的地层岩性有关。U 元素含量特

征还表现为泉水>河水>钻孔水>溪沟水>土井水>沼泽水;Tb 元素含量特征还表现为溪沟水≈河水≈土井水>沼泽水>深井水>泉水(图9)。

4.5 其他微量元素(Se、As、Zn、Ba、Br)

将 Zn、Ba、Se 与长江源区河水的背景值比较,As、Br 元素与区域平均(As、Br 元素无长江源区河水值)比较(图10),按不同类型水作比较(图11)。

现有研究大多认为大骨节病可能与 Se 元素缺乏有关,如西藏大骨节病病区和非病区水硒分别为 $(0.17 \pm 0.10) \mu\text{g/L}$ 、 $(0.27 \pm 0.11) \mu\text{g/L}$ ^[5],内蒙古阿荣旗大骨节病区为 $0.052 \mu\text{g/L}$,河北丰宁县为 $0.084 \mu\text{g/L}$,山东文登县为 $0.268 \mu\text{g/L}$,甘肃天水市为 $0.035 \mu\text{g/L}$ ^[6]。而本区域的中子活化分析结果中显示 Se 含量并不贫乏,甚至还较高,区域平均值为长江源区河水的

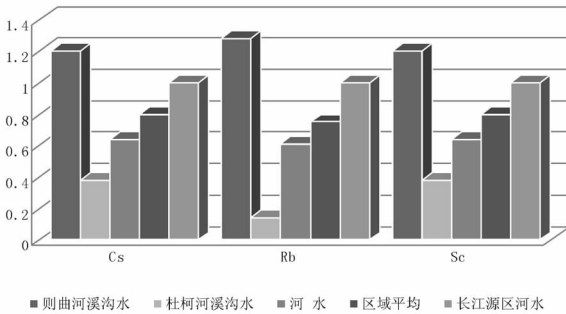


图6 稀有元素不同流域比较

Fig.6 Comparison between rare elements in different basins

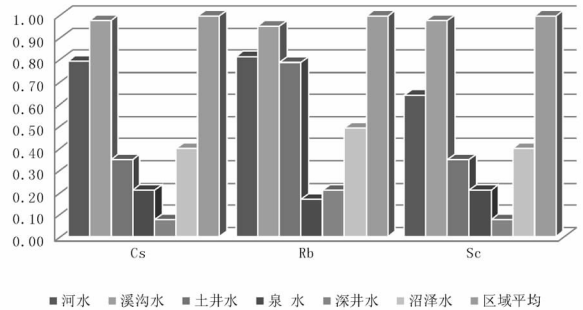


图7 稀有元素不同水源类型比较

Fig.7 Comparison between rare elements in different water sources

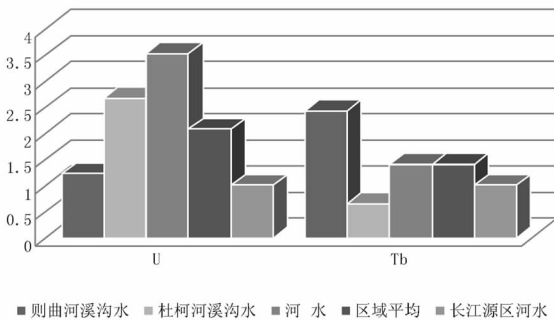


图8 放射性元素不同流域比较

Fig.8 Comparison between radioactive elements in different basins

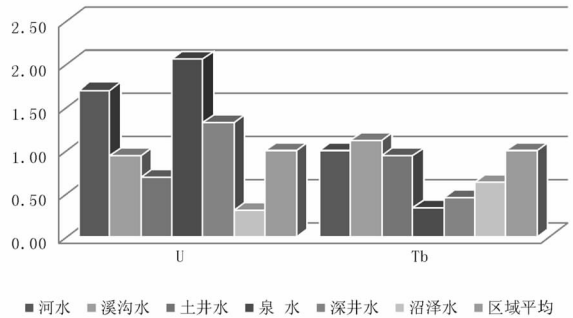


图9 放射性元素不同水源类型比较

Fig.9 Comparison between radioactive elements in different water source

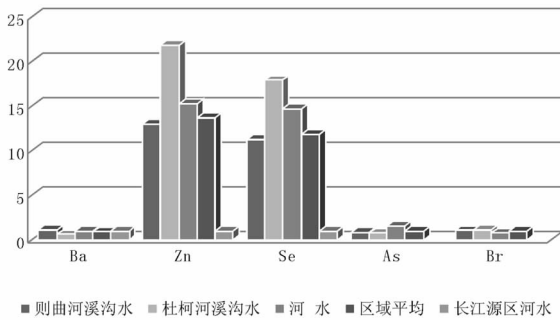


图 10 其他元素不同流域比较

Fig.10 Comparison between other elements in different basis

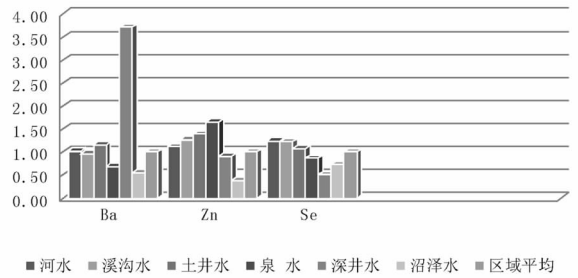


图 11 其他元素不同水源类型比较

Fig.11 Comparison between other elements in different water sources

11.82 倍, 普遍大于 $1 \mu\text{g/L}$, 远高于长江源区的 $0.17 \mu\text{g/L}$ 。就壤塘县而言, 则曲河硒低病重, 杜柯河病轻硒高, 即重病区水硒低于轻病区的规律仍然明显, 符合 KBD 研究的一般规律。

As 元素溪沟水的均值小于河水, 从流域看则曲河较杜柯河高, 但整体上看地域性差异不是很明显。

Zn 元素含量普遍很高, 部分样品高出长江源区背景值一个数量级以上, 是长江源区背景值的 12.89~21.76 倍, 最高值可达 $230 \mu\text{g/L}$, 从流域看杜柯河较则曲河高, 但整体上看地域性差异不是很明显。不同水源其含量有所差异, 呈现泉水 > 土井水 > 溪沟水 > 深井水 > 沼泽水的特征。

Ba 元素含量对比长江源区均值差异不大, 流域性差异较明显, 则曲河流域明显大于杜柯河流域, 则曲河中壤塘乡达 $200 \mu\text{g/L}$ 以上。各水源的 Ba 元素含量高低为深井水 > 土井水 > 溪沟水 > 泉水。

研究区内水体的 Br 元素含量较高, 均值为到 $31 \mu\text{g/L}$, 部分水样达到 $50 \mu\text{g/L}$ 以上, 极值为 $123 \mu\text{g/L}$ 。Br 元素也体现了则曲流域大于杜柯流域的特征。

5 结 论

(1) 从壤塘县全境看, 大骨节患病程度则曲河流域较杜柯河流域严重, 与之相对应的是微量元素含量总体上呈现则曲河流域大于杜柯河流域的规律, 但 Se、Zn、U、Ni 4 种元素有所不同, Se、Zn、U 为杜柯河流域大于则曲河流域, Ni 元素两流域相近。Se、Zn 元素在该区域与其他骨节病区比较呈现高度富

集。但就壤塘县而言, 其重病区饮水硒低于轻病区的规律仍然明显, 符合 KBD 研究的一般规律。

(2) 与长江源区河水比较, 微量元素总体上呈富集特征, Se、Zn 元素在此区域高度富集, 达到 10 倍以上; Fe、Co、Ni、U、Ce 元素在此区域中度富集, 为 2.07~3.89 倍; Cs、Rb、Sc、Sr、Ba 元素相对缺乏, 为 0.75~0.93 倍; Cr、Tb、La、Nd、Sm、Eu、Yb、Lu 元素含量为 1.09~1.41 倍。

(3) 从不同水源类型比较, 总量大小排列为溪沟水 > 土井水 > 深井水 > 沼泽水 > 泉水。但就具体元素而言, 不同水源类型含量规律性不强, 差别较大。Fe、Sr、Zn 在土井水中含量较高, 溪沟水中 Zn、Ni 含量较高, 泉水中 Sr、U、Zn 元素含量较高, 深井水中 Sr、U、Ba、As 含量较高。

参考文献 (References):

- 王治伦. 大骨节病 4 种病因学说的同步研究 [J]. 西安交通大学学报(医学版), 2005, 26(1): 1-7.
Wang Zhilun. Synchronous study on the four kinds of etiological hypotheses of Kashin-Beck Disease [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University (Medical Sciences), 2005, 26 (1): 1-7 (in Chinese with English abstract).
- 熊咏民, 王治伦, 代晓霞, 等. 人微小病毒 B19 及硒与大骨节病关系的研究 [J]. 西安交通大学学报(医学版), 2004, 25(1): 45-47.
Xiong Yongmin, Wang Zhilun, Dai Xiaoxia, et al. Relationship of human parvovirus B19 with selenium and Kashin-Beck disease [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University (Medical Sciences), 2004, 25 (1): 45-47 (in Chinese with English abstract).
- 李顺江, 杨林生, 王五一, 等. ICP-AES 法测定西藏大骨节病区及非病区饮用水中的微量元素 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(3):

585-588.

Li Shunjiang, Yang Linsheng, Wang Wuyi, et al. Relationship between selenium concentrations in child hair and the distribution of Kashin-Beck disease in Tibet, China [J]. *Chin. J. Endemiol.*, 2006, 25(1):70-72 (in Chinese with English abstract).

[4] 张立成, 章申, 董文江, 等. 长江河源区水环境地球化学 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.

Zhang Licheng, Zhang Sheng, Dong Wenjiang, et al. *Water Environmental Geochemistry in Yangtze River Source Area* [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1992 (in Chinese).

[5] 李顺江, 杨林生, 王五一, 等. 西藏大骨节病与饮水硒关系研究[J].

中国地方病学杂志, 2006, 25(4):428-429.

Li Shunjiang, Yang Linsheng, Wang Wuyi, et al. Study on the relationship between selenium concentrations in drinking water and Kashin-Beck disease in Tibet [J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2006, 25(4):428-429 (in Chinese with English abstract)

[6] 王子健, 彭斌, 彭安. 大骨节病区水土中有机物对硒存在形态和生物有效性的影响[J]. *环境科学*, 1991, 12(4):86-89.

Wang Zhijian, Peng Bin, Peng An. The soil and water organic matter's influence on the existence and effectiveness of selenium in kaschin-beck disease area [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1991, 12(4):86-89 (in Chinese).

Trace element analysis of water environment in Kaschin-Beck disease area, Zamtang County, northwest Sichuan plateau

XU Mo, LIU Guo, CHEN Xu, HUANG Ji, ZHANG Xi, ZHONG Jin-xian

(State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China)

Abstract: In the study of the factors responsible for Kaschin-Beck disease in northwest Sichuan plateau and the hydrogeochemical conditions of this area, the authors conducted neutron activation tests on the samples collected from different types of water sources in the Kaschin-Beck disease area. The results show that the enrichment of trace elements is obvious in this area, and that high element content is coincident with higher illness whereas low element content is consistent with lower illness. Relative to things of other Kaschin-Beck disease areas, selenium in this area is especially abundant; nevertheless, low selenium content is in accord with higher illness, which conforms to the KBD general laws. A comparative study of different types of sources reveals that the content of total trace elements decreases in order of brook water > well water > deep well water > marsh water > spring water.

Key words: Kaschin-Beck disease; trace element; hydrogeochemistry; Zamtang County

About the first author: XU Mo, male, born in 1963, doctor and professor, engages in hydrogeology and environmental geology; E-mail: xm@cduet.edu.cn.