

DICENG — DIXIASHUI XITONGZHONG DE FU

地层 — 地下水系统中的氟

徐立荣 编著



黄河水利出版社

地层—地下水系统中的氟

徐立荣 编著

黄河水利出版社

· 郑州 ·

内 容 提 要

地方性氟中毒是目前危害我国人民身体健康最为严重的地方性疾病之一,我国地方性氟中毒的发生、流行特点均与地层和地下水中氟的分布特征密切相关。本书对地层—地下水系统中氟的分布进行了系统而全面的阐述,主要包括环境中的氟与健康,地下水中氟的分布特征,地下水中氟的影响因素,地层中氟的分布,煤中氟的含量及分布,地层中氟的赋存状态。对地层中氟的环境效应等问题,本书尤有深刻认识和新的见解,可为我国地方性氟中毒防治工作提供一定的理论及实践参考。

本书可供地学、医学、环境与生态学等学科的科研人员及大专院校有关专业师生参考,也可供各级水利部门、地方病防治工作人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

地层—地下水系统中的氟/徐立荣编著. —郑州:黄河水利出版社,2012.8

ISBN 978-7-5509-0346-3

I. ①地… II. ①徐… III. ①氟—研究 IV. ①O613.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 215189 号

组稿编辑:王路平 电话:0371-66022212 E-mail:hhslwlp@126.com

出版社:黄河水利出版社

网址:www.yrcp.com

地址:河南省郑州市顺河路黄委会综合楼 14 层 邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话:0371-66026940、66020550、66028024、66022620(传真)

E-mail:hhslcbs@126.com

承印单位:黄河水利委员会印刷厂

开本:787 mm × 1 092 mm 1/16

印张:9.75

字数:230 千字

印数:1—1 000

版次:2012 年 8 月第 1 版

印次:2012 年 8 月第 1 次印刷

定价:30.00 元

前 言

地方性氟中毒是指在特定的地理环境中,人们通过饮水、空气或食物等介质长期摄入过量的氟而导致的慢性蓄积性中毒。我国的地方性氟中毒主要包括饮水型、生活燃煤污染型和饮茶型三大类。据统计,2011 年我国饮水型地方性氟中毒病区涉及 1 136 个县(市、区),受威胁人口约 8 851.7 万人,氟斑牙患者 2 033.1 万人,氟骨症患者 133.7 万人;燃煤污染型地方性氟中毒病区涉及 173 个县(市、区),受威胁人口约 3 319.0 万人,氟斑牙患者 1 480.2 万人,氟骨症患者 194.6 万人。可见,目前我国地方性氟中毒分布范围仍很广泛,严重危害了病区居民的身体健康,地方性氟中毒防治形势仍很严峻。

正因为如此,国家及各级政府对地方性氟中毒的防治研究非常重视。作者在攻读博士学位期间,有幸参与了中国科学院地理科学与资源研究所主持的国家自然科学基金项目“大巴山早古生代地层硒、氟、砷、碘分布规律及健康效应”(40171006)和“十五”国家科技攻关计划“室内燃煤空气污染(氟)控制技术研究”(2001BA704B03),对大巴山区环境中的氟做了大量研究工作;后又主持了济南大学博士启动基金项目“山东省地下水资源中氟的地质控制因素”和山东省优秀中青年科学家科研奖励基金项目“鲁西南地区高氟地下水中氟的来源研究”(2008BS08007),对山东省的饮水型氟中毒有着较为深刻的认识。

本书正是以作者多年来的工作实践和研究成果为基础,并吸收了近年来国内外对地层和地下水系统中氟的最新研究成果而完成的。全书兼顾理论研究和实际调查,既包括山东省典型饮水型氟中毒区地下水中氟的含量、分布特征及影响因素,又包括大巴山区典型燃煤污染型氟中毒区岩石和石煤中氟的分布、赋存状态及环境效应,同时也涉及我国主要能源——煤中氟的分布规律,内容丰富,充分体现了地层—地下水系统中氟的最新理论成果。

本书共分八章。第一章介绍了环境中的氟与健康,从自然界中氟的分布及循环入手,探讨了地方性氟中毒的分布特征,论述了环境中的氟对人体健康的影响。第二章介绍了地下水中氟的分布特征,在调查山东省地方性氟中毒流行现状的基础上,分析了山东省典型地氟病区地下水中氟的含量和分布特征。第三章介绍了地下水中氟的影响因素,探讨了山东省典型地氟病区地下水中氟的影响因素,分析了山东省饮水型氟中毒病区的自然环境特点。第四章介绍了地层中氟的分布,分析了大巴山区早古生代地层中氟的含量,论述了不同时代、不同类型地层中氟的分布规律。第五章介绍了煤中氟的含量及分布,对比分析了煤和石煤中氟的含量及分布规律,探讨了煤中氟的来源。第六章介绍了地层中氟的赋存状态,主要利用逐级化学提取试验的方法对岩石、石煤和腐植煤中氟的赋存状态进行了探讨。第七章介绍了地层中氟的环境效应,论述了地层中氟对表生环境的影响,分析

了岩石和煤中氟的化学活动性。第八章介绍了地方性氟中毒预防和治疗,总结了地方性氟中毒的预防和治疗措施,分析了山东省地方性氟中毒防治现状及存在问题。

本书的出版得到了国家自然科学基金(41102156)和济南大学出版基金资助。

由于作者学术水平所限,书中错误和不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

作 者

2012 年 6 月

目 录

前 言

第一章 环境中的氟与健康	(1)
第一节 自然界中的氟	(1)
第二节 氟对人体健康的影响	(5)
第三节 地方性氟中毒	(8)
参考文献	(16)
第二章 地下水中氟的分布特征	(17)
第一节 概 述	(17)
第二节 山东省地方性氟中毒流行现状	(19)
第三节 山东省典型地氟病区地下水中氟的分布	(23)
参考文献	(31)
第三章 地下水中氟的影响因素	(33)
第一节 高氟地下水研究现状	(33)
第二节 山东省典型地氟病区地下水中氟的影响因素	(35)
第三节 山东省地方性氟中毒病区自然环境特点分析	(49)
参考文献	(52)
第四章 地层中氟的分布	(54)
第一节 岩石圈中氟的分布	(54)
第二节 地层中氟的含量	(57)
第三节 地层中氟的分布规律	(66)
参考文献	(73)
第五章 煤中氟的含量及分布	(74)
第一节 中国煤中氟的含量和分布	(74)
第二节 煤中氟的含量及分布特征	(76)
第三节 煤中氟的分布规律及来源	(81)
参考文献	(85)
第六章 地层中氟的赋存状态	(87)
第一节 地层中氟的赋存状态研究	(87)
第二节 岩石中氟的赋存状态	(88)
第三节 石煤中氟的赋存状态	(96)
第四节 腐植煤中氟的赋存状态	(99)
参考文献	(101)

第七章 地层中氟的环境效应	(103)
第一节 地层中的氟对表生环境的影响	(103)
第二节 岩石中氟的化学活动性	(107)
第三节 煤中氟的化学活动性	(115)
参考文献	(119)
第八章 地方性氟中毒预防和治疗	(121)
第一节 地方性氟中毒的预防	(121)
第二节 地方性氟中毒的治疗	(125)
第三节 山东省地方性氟中毒防治现状	(127)
参考文献	(132)
附录一 试验原始数据资料表格	(134)
附录二 原始图件	(142)

第一章 环境中的氟与健康

氟与人体健康的关系是一个世界性的被人们广为关注的问题。这是因为:第一,氟在自然环境中的分布广泛,它几乎无时无处不对人体产生作用;第二,氟是人体不可缺少的营养元素之一,但人体对氟的安全阈值甚窄,摄入不足或稍过量均会对人体产生危害,因而人体活动与氟的平衡很容易被破坏;第三,环境中氟的区域分异十分明显,既有累积富氟的区域,又有淋失缺氟的区域,两者会导致不同区域的居民从环境中摄取的氟过量或不足,从而罹患病害。因此,在现代人类的生活中,氟虽不是生命攸关的元素,但却是一个影响区域广泛,与亿万人的健康密切相关的元素。

第一节 自然界中的氟

氟(Fluoride, F)是自然界固有的化学元素。1768年,德国化学家马格拉夫记述了一种能腐蚀玻璃的酸,这就是氢氟酸;1771年,瑞典化学家舍勒研究了这种酸,确认里面存在着一种新元素;1810年,英国化学家戴维把这个没有见过面的元素定名为“氟”;1886年,法国化学家莫瓦桑终于成功地分离出氟元素,制得单质氟。

一、氟的地球化学特性

氟元素具有极强的氧化能力,是典型的负电性元素,也是最活泼的非金属元素,可以直接或间接地与几乎所有其他元素化合生成相应的氟化物。氟元素主要以无机氟化物的形式存在于自然界中。常见的无机氟化物为氟化氢及其液态的氢氟酸(HF)、二氟化氧(OF_2)、三氟化氮(NF_3)、三氟化硼(BF_3)、四氟化硅(SiF_4)等,其他还有氟的无机硫化物、氟的铵化合物、氟硅酸及其盐类、氟与钠的化合物、氟化铝和过氯酰氟等。有机氟化物除少量存在于自然界(如某些植物中)外,大部分由人工合成,一类主要有氟代烃类、氟代环烃类、氟代羧酸类、氟代乙酸酯类和氟代酯类等,另一类为含氟聚合物,如聚四氟乙烯等。

氟主要有以下化学性质:

(1) 氟的亲石性。主要表现在它以最大的丰度出现于岩石圈,其中尤以酸性火成岩、各种沉积岩(如页岩、板岩、石灰岩)以及碱性辉长岩含量最丰。也表现在它有较强的成矿成岩能力,自然界中含氟矿物有110种以上,最常见的含氟矿物为萤石、磷灰石、冰晶石,还有硅酸盐、角闪石、黄玉、电气石、云母、磷钙石、氟碎石等,这些矿物各自或几种矿物以不同比例相结合后成为各类岩石的造岩组分。

(2) 氟的挥发性。许多种非离子性氟化物都具有挥发性,其中有一部分在自然界中本来就是以气体形式出现的,如 SiF_4 、HF等。它们是主要的大气氟污染物,在人类活动参与下的氟环境化学运动中,尤其是在氟的大气化学行为中, SiF_4 和HF是重要的活性组分。

(3) 氟的溶解性。自然界中大多数氟化物都具有一定的溶解性,溶解作用是氟的地球化学运动和迁移的基本条件与基本表现形式之一。正是由于氟化物的可溶性,氟才能广泛存在于土壤、矿物、水、大气和动植物体内。

(4) 氟的络合趋势。在地壳内部的岩浆活动过程中,在地表水迁移过程中,在植物对土壤中氟的吸收过程中,氟都有趋于络合的行为,而且在自然界中发现了许多络合氟化物的存在,例如冰晶石(Na_3AlF_6)就是自然界的典型络合氟化物。含氟络合物大多是稳定的,水解和电离能力都弱。但也有一部分是易溶的,因此存在着氟以络合物形态迁移的可能性。

(5) 胶体类物质对氟的吸着作用。地理环境中一些具有吸收性能的物质,如黏粒、黏土矿物、氢氧化铝、有机质等,对环境中游动性、分散性的氟化物有吸着而使氟富集的性能。吸着包括吸附和吸收这两种相互联系的作用,吸附是吸着的第一步。吸附是环境或环境介质对氟的一种固定作用,也是氟在环境或环境介质上的富集形式。地理环境中,氟的吸附和吸收作用进行得最活跃的地带是水—空气—土壤界面或接触带。在此地带,土壤作为最大的天然吸附剂,无论是对空气中的气态氟化物(SiF_4 、 HF 等),还是对水溶液中的简单氟阴离子或氟络离子,都有强大的吸附和吸收能力。土壤胶体的某些组分,如无定形铝、伊利石、高岭石、云母、有机碳等是吸附和吸收氟的活性成分。

氟和氟化物的上述特性,决定了氟的化学地理迁移能力极强,所以氟广泛存在于岩石、土壤、水、空气和动植物体内。

二、氟在自然界中的分布

氟在自然界中是一种广布元素,但其在自然界中的分布是不均衡的。

(一) 地壳中的氟

氟因其化学特性和不同地质运动的作用(岩浆、伟晶、热液、变质、风化和沉积),而以不同的形式存在于地壳层的矿石和岩石中。

地壳中元素的平均含量的概念最先由克拉克建立,后人为纪念他的贡献将元素的平均含量命名为元素的克拉克值。氟的克拉克值的最先确定者也是克拉克(和华盛顿一起),为0.027%;费尔斯曼(1933~1939)认为是0.08%;维诺格拉多夫(1962)得出的值为0.066%;泰勒(1964)和松浦新之助等(1972)得出的结果分别是0.0625%和0.065%;黎彤(1992)则研究认为,其变化范围一般为0.045%~0.070%,算术平均值为0.055%。除克拉克的数值偏低外,其余各研究者得出的值大体一致,因此可以认为地壳中氟的克拉克值在0.06%~0.08%是比较可靠的结果。

(二) 天然水中的氟

地球上总水量的97%以上属于海洋水。因此,海水中氟的平均含量(约1.3 mg/L)可认为是水圈中氟的近似克拉克值。天然水体中氟化物的浓度波动较大,不仅不同区域、不同水体之间氟的分配差异很大,而且同种水体内部由于存在环境不同也有明显差异。

一般来说,海水中氟的含量变化较为稳定,一般在0.1~1.4 mg/L。据北大西洋152个海水样品分析结果,氟的含量随深度而增加,并与盐度成反比。海水中氟的平均含量比河水中的高,因此海生动物的牙齿、骨骼中氟的含量比陆生动物的高。

雨水中经常含有少量氟。在近海地区,由于风携带小滴海水到大陆地区,日本雨水中含氟量达 0.089 mg/L,美国雨水中含氟量为 0~0.004 mg/L;在工业发达区,氟的含量升高,达 1 mg/L(平均为 0.29 mg/L)。

陆地水(主要指河水、湖水、地下水)含氟量的地区差异非常显著。在陆地水中,河水中氟的克拉克值最低,世界各地河流中氟的含量大致在 0.14~0.35 mg/L 变化,平均约为 0.2 mg/L,我国南方的河水含氟量大多数在 0.2~0.4 mg/L。不同岩石地区地表水的含氟量统计结果表明,碱性岩、花岗岩地区地表水的含氟量较高,石灰岩、玄武岩地区的则较低。花岗岩地区地表水的含氟量为 0.9~1.4 mg/L,石灰岩地区的为 0.128 mg/L。湖泊中氟的含量较河水中的高,而内陆湖中氟的含量则更高,有时可形成氟盐(MgF_2 及 KBF_4)。

地下水的含氟量变化较大。一般来说,陆地水中出现含氟量异常高值的情形都在地下水中。据研究,经石灰岩和白云石岩、页岩和黏土的地下水的含氟量为 0~0.4 mg/L,经碱质岩的地下水的含氟量均值为 8.7 mg/L,经花岗岩的地下水的含氟量为 9.2 mg/L,但经玄武岩的地下水的含氟量很低(0.1 mg/L)。不同地区地下水的含氟量存在较大差异,如我国南方浅层地下水含氟量比较低,大部分地区在 1.0 mg/L 以下,一般为 0~0.4 mg/L;但其他地区(主要分布在长江以北、长白山以西)的浅层地下水含氟量都比较高,一般在 0.5 mg/L 左右,而最高的可达 32.0 mg/L。我国曾报道的地下水含氟量最高的是陕西省定边县及宁夏灵武县,分别为 32.0 mg/L 和 40.0 mg/L。同一地区、不同深度地下水的含氟量相差也很大,在我国干旱和半干旱富氟盐渍土病区,浅层地下水含氟量较高,而深层地下水含氟量较低。

温泉水的含氟量普遍都较高。在我国,温泉分布极广,如广东丰顺县 17 个温泉含氟量为 4.8~26.0 mg/L,湖北英山县城郊温泉含氟量为 4.0 mg/L,辽宁岫岩县沟汤温泉含氟量为 17.0 mg/L,内蒙古赤峰市的 3 个温泉含氟量达 4.0~16.0 mg/L,北京小汤山温泉含氟量为 3.5~6.5 mg/L。而 20℃ 以下的凉泉水含氟量一般很低,在 0.3 mg/L 以下,但也有一部分凉泉水含氟量较高,最高可达 3.0~9.0 mg/L。

(三) 大气中的氟

大气中广泛存在着氟化物。在自然条件下,大气中的含氟量很低,波温 1966 年测定约为 $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$,高的也仅在 $0.3 \sim 0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在自然条件下,大气中的氟主要来自火山喷发、尘土卷扬及海水蒸发。大气中氟的分布通常以 HF 等气体氟和 CaF_2 等粒子态氟的总含量为依据来进行调查和讨论。由于释放氟的自然过程的差异,不同地带大致相同的相对高度上的大气中氟的背景浓度是有很大差异的。通常,在火山活动带、海岸带、尘暴地带可出现较高的背景浓度。大气中氟的分布除具有水平方向的地带性和非地带性地域差异外,在垂直方向上也随高度的变化而表现出浓度分布不均。一般来说,接近地面的低层大气由于人工氟源的影响,浓度常较高,而越往高处,由于粒子态氟和其他一些氟化物的沉降作用,浓度常较低,且多是气态氟化物。

多数情况下,大气氟污染主要是由于人类活动。在工业生产中,特别是含氟的工业部门,如炼铝、钢铁、磷肥、陶瓷、玻璃、水泥、有机氟农药工厂及以烧煤为动力的工厂都能排出大量的氟化物,使局部空气中的含氟量增高。人们在日常生活中燃烧含氟量高的燃料

(煤、黏土、油等),也可使局部生活环境的空气遭受严重污染,如我国包头钢铁公司所在地包头市的氟污染区内,大气中氟的浓度平均为 $7.5 \sim 13.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。我国规定的卫生标准居住区大气一次采样监测含氟量不得超过 $0.02 \text{ mg}/\text{m}^3$,日平均含氟量不得超过 $0.007 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

(四) 动植物体内的氟

自然界各种动植物体内都普遍含有氟。植物平均含氟量为 $0.1 \text{ mg}/\text{kg}$,但是不同种类的植物含氟量差异很明显。谷类、蔬菜、水果含氟量较低,谷类一般在 $1.0 \text{ mg}/\text{kg}$ 左右,蔬菜、水果很少超过 $0.2 \sim 0.3 \text{ mg}/\text{kg}$,海生植物为 $4.5 \text{ mg}/\text{kg}$,牧草为 $9.8 \text{ mg}/\text{kg}$;而茶叶含氟量一般较高,有研究资料表明,生长在有萤石矿地区的茶叶中,含氟量最高达 $1758 \text{ mg}/\text{kg}$,且老叶比新叶高 10 倍以上。同种植物的不同部位或器官含氟量也有显著不同。植物体的氟主要累积在根部,其次是叶片,累积最少的是果实、壳。

植物中的氟来源于空气和土壤,其中主要从土壤中吸收氟。各种植物含氟量与生长地区的土壤、水源和大气中氟浓度有关。此外,生长在同一地区的植物因种类不同而有不同的摄氟能力,这是决定同一区域生长的不同种类植物含氟量不同的主要原因。

氟是动物的必需元素,整个动物界从原生动物到脊椎哺乳动物,是一个庞大的生物系列,但不管是地质年代早期出现(包括繁衍至今)的低等动物,还是新生代以后出现(包括部分已消亡)的动物,体内基本上都含有氟。因此,可以说氟是一种生源元素。不同种类的动物体内含氟量是不同的,陆生动物体内含氟量较低,海生动物体内含氟量较高。同一种动物体内不同部位含氟量也不同,一般软组织含氟量较低,角质类组织含氟量较高,骨组织含氟量最高。

三、氟在自然界中的循环

氟是自然界中最活泼的循环元素之一,几乎遍布于自然环境各组成要素中。一般认为,岩浆活动向地壳和大气中输送了大量的氟,星际中的宇宙尘埃和陨石中的氟也是地球上氟的来源。

火山喷发时带出大量的气态氟化物,散布于大气中,火山灰中的氟化物沉积在地壳表面进入土壤中。岩浆从地幔向上侵入时可将氟带至地壳浅部,形成各种氟矿石,并使侵入时形成的基岩中含有大量的氟,氟矿石和侵入岩周围的岩石也可受其影响而含有大量的氟。在长期的风化、淋溶过程中,喷溢的岩浆及含氟矿物中的部分氟可以分离出来,随风飘扬散布于大气之中,或降落到地面进入土壤中,或随水流动。

大气中的氟可直接被动植物吸收,也可伴随雨、雪等或落到地表,进入土壤之中,或降落在水中,随水流动。土壤中的氟又可被风刮入大气中,也可被水淋溶,或是被动植物吸收,或再沉积于另一地方的土壤之中,也可随水流入大海。水中的氟有少量可以自然挥发,进入大气,大部分被动植物吸收或是再沉积于土壤之中。动植物体内的氟,随动植物死亡后的腐烂、分解,或进入大气中,或沉积在土壤中,或随水流动。

氟在自然界中的循环大体如此,在各地质时期都在进行,而且在有陆地存在时不止一次地重复。图 1-1 是自然界中氟的循环示意图,可以看出,自然界中氟的循环总过程是氟的地质大循环和生物小循环两过程的总和,地质大循环包含了生物小循环。两循环以土

壤为联结枢纽,换言之,土壤是两循环共同的中间介质,又是两循环过程的有机联系和物质、能量交换的主要场所。此外,在两循环过程中,水的作用永远是最重要的因素,离开水,自然界中氟的每一个循环过程都不能存在和进行。

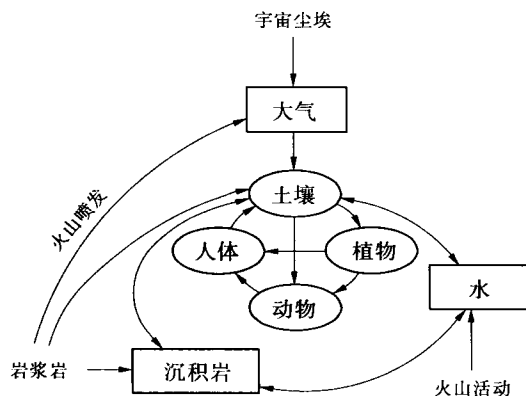


图 1-1 自然界中氟的循环示意图

在科学技术发展的今天,人类的生活和生产活动越来越强烈地影响氟在自然界中的循环。人类将基岩和沉积物中存在的氟大量开采,作为工业原料或肥料,这无疑加剧了自然界的风化作用,使地壳中贮藏的大量氟进入循环活动。在各工业部门,如炼铝、钢铁、磷肥、农药、建材、玻璃、发电等生产过程中产生的大量含氟烟尘和气体进入大气,有些厂矿排放的含氟废水进入地表水。人们使用肥料,如磷酸盐、过磷酸钙等,使大量的呈溶解状态的氟散布在地表面。有人认为,每年随肥料一起有几千万吨氟被带到地表面,这个数量在生物界氟循环的总平衡上有重大意义。

由于氟在生物界的扩散及循环过程中的移动特点,加之人类的活动又促使了氟在生物小循环的进程,因此出现了氟对生物界影响的多样性。

第二节 氟对人体健康的影响

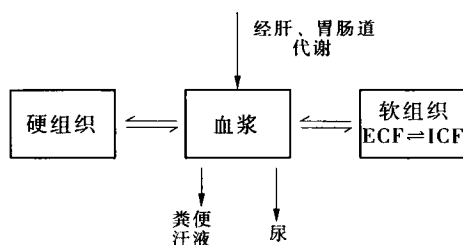
一、氟在人体内的代谢

环境中的氟主要通过空气、饮水和食物进入人体。氟在人体内的代谢包括吸收、分布和排泄等过程(见图 1-2)。

(一) 吸收

氟主要经胃肠道吸收,呼吸道和皮肤也能吸收少量氟。在职业性或生活燃煤污染型(简称燃煤污染型)氟中毒时,含氟的气体及飘尘可由呼吸道迅速进入人体并被吸收。氟化氢等气态氟化物或某些氟化物溶液,在同皮肤接触时,可被直接吸收,但通过皮肤进入体内的氟很少。多数情况是氟随饮水及食物经消化道进入人体,且人体摄入氟后几分钟即被吸收,10 min 进入血液,大约 60 min 在血液内达到最高浓度。

影响氟化物吸收的因素很多。易离解的氟化物如 NaF 、 HF 、 Na_2SiF_6 等易被吸收;而



注:ECF 为细胞外液,ICF 为细胞内液。

图 1-2 氟在人体内的代谢

难溶氟化物如 CaF_2 、磷灰石、冰晶石等吸收不完全;饮水中的氟化物,不论其浓度大小,几乎完全被吸收(86%~97%);固体食物中的氟比水中的氟吸收得慢且少。人体摄入钙、镁、铝时,它们与氟结合成难溶性的氟化物,从而降低氟的吸收,尤其铝的作用更为显著;摄入磷酸盐、硫酸盐、铁、铝等可促进氟化物的吸收。膳食中缺乏营养物质,如蛋白质、维生素 C、钙等不足时,可增加氟的吸收;脂肪能促进氟的吸收。此外,个体的发育状况、生理状态、消化道的机能状态、摄入氟化物的频度以及气候因素等也会影响氟的吸收。

(二) 分布

氟在人体内的总含量是不高的,属微量生命元素,氟在人体中的分布有以下几个特点。

1. 既分散又集中

氟在人体中的分布是既分散又集中的。说其分散,是因为几乎所有人体器官都含氟;说其集中,是因为绝大部分氟分布于骨骼和牙齿中,两者约占人体含氟量的 90%,正常人的骨骼含氟量一般可达 900 mg/kg,牙齿可达 72 mg/kg。头发含氟量也较高,可达 14~30 mg/kg。而软组织含氟量较低,大多在 10 mg/kg 以下。

2. 硬组织含量高于软组织

如上所述,人体硬组织——骨骼、牙齿是氟集中的场所,不仅占人体总含氟量的绝大多数,而且其氟浓度也较高。骨骼和牙齿中的氟化物,其生物半衰期长,吸收的氟化物约有一半沉积于骨骼中,并且随着年龄增长,氟化物的浓度增加。相反,各种软组织中含氟量却较低,一般为 0.5~1.0 mg/kg。软组织中以皮肤含氟量最高,变化范围为 3.0~50.0 mg/kg,主动脉壁为 0.5~2.0 mg/kg。与硬组织中的氟化物不同,软组织氟化物的生物半衰期较短,其氟浓度实际上与血浆中的氟浓度处于平衡状态,并且软组织的氟浓度不随年龄的增长而增加。

3. 体液中含氟量的不平衡

人体的几种体液中的含氟量,以尿氟含量为最高,为 0.4~1.6 mg/L,尿氟含量与饮水含氟量有明显相关关系。人体中的血液含氟量为 0.13~0.15 mg/L,在稳定状态下,一般人血浆中的含氟量与饮水中氟化物的含量有直接关系。血液中的氟有 75% 存在于血浆中,其中又有 75% 与白蛋白结合,其余为游离态氟,主要存在于红细胞内或其表层。其他体液如乳汁中的含氟量一般小于 0.1 mg/L 或 0.2 mg/L,唾液中的含氟量一般为 0.01~0.05 mg/L。

(三) 排泄

肾脏是氟的主要排泄器官,还有微量的氟可由乳汁、唾液、头发、指甲和眼泪排出。

人体由尿排出的氟占总排氟量的75%以上。尿氟排泄速度在摄入氟的最初4 h内最快,3~4 h内排出20%~30%,24 h可排出摄入氟的一半以上。通常认为,粪便中排出的氟大部分是不吸收的氟,一般不超过每日摄入氟的10%。汗液含氟量约为血浆含氟量的20%,寒冷地区氟从汗液排出的量很小,温暖地区从汗液排出的氟可占机体排出量的15%~26%,若出汗过多,如高强度运动或高温作业,汗液排氟量可达50%。乳汁排氟量较低。研究表明,饮水含氟量为1 mg/L和0.2 mg/L的母亲,虽然血浆含氟量不同,乳汁含氟量差异都很小,而且未见有明显的日间含量变化。

二、氟是人体必需元素

氟是人体必需的微量元素,其对人体的功用在于它是牙齿和骨骼的建造元素之一。适量的氟能被牙齿釉质的羟基磷灰石晶粒的表面吸着,形成一种抗酸性的氟磷灰石的保护层,使硬度增高,提高牙齿的抗酸能力;同时,氟离子还能抑制口腔中的乳酸杆菌,使牙屑中的糖类难以分解氧化成酸,有预防龋齿的作用。同样,适量的氟有利于磷和钙的沉淀,促进骨骼的形成,增强骨骼的强度。

若人体缺乏氟,易罹患龋齿病。老年人缺氟常使骨骼变脆,很容易发生筋部骨折。现已有大量事实说明,在龋齿流行区,适当增加氟的摄取量能起预防作用。虽不是百分之百地有效,但至今还没有找出比氟更好的防龋物质或方法。

以上说明,氟对人体的某些方面的作用是其他元素所不能代替的。

三、过量氟对健康的危害

氟在人体中是一种极敏感的元素,过量的氟对人体是一种全身性毒物。

急性氟中毒的症状有呕吐、腹痛、痉挛、虚脱、麻痹、口渴、发汗、运动亢进、体温上升等,并能看到口、咽喉、食道、胃等发生溃疡,胃出血、肺出血、心内膜下出血、脑充血,全身浮肿等病变。

慢性氟中毒较为常见,系由长期摄入微量过量氟而引起的以牙齿和骨骼为主的病变,前者称为氟斑牙,后者称为氟骨症。

氟斑牙主要受高氟的影响,而使牙齿棱晶质和棱晶间质出现缺陷,形成斑点和腐蚀,并有色素沉着,呈现黄色、褐色或黑色,牙齿容易磨损、破碎或脱落。临床上把氟斑牙分为三种类型:

(1) 白垩型,牙齿表面失去光泽,粗糙似粉笔,触之有细沙感,可成点状或线状,或为不规则小片,重者可波及牙的整个表面,非白垩区呈淡白浅黄色。

(2) 着色型,表面出现微黄色,逐年加重变为黄褐色或黑褐色。

(3) 缺损型,牙釉质损害脱落,呈点状或片状凹陷,或出现广泛的黑褐色斑块,有浅窝或斑样缺损。

氟骨症主要表现为腰腿痛、关节强硬、上下肢弯曲、弓腰驼背,严重者产生骨折,乃至全身瘫痪。氟骨症的病变包括四种类型:

- (1) 骨质硬化, 主要表现为骨密度增高, 骨小梁增粗变密。
- (2) 软组织钙化, 即韧带、肌肉附着处、骨间膜、肌腱、关节囊及动脉的钙化。
- (3) 骨质疏松, 主要表现为骨密度减低, 单位体积内骨量减少, 骨质稀疏粗大。
- (4) 骨质软化, 骨密度减低, 类似佝偻病, 骨软化症和肾性骨营养不良的骨损害。

上述不同病变类型的产生, 往往与不同的环境条件, 不同患者的体内抗氟能力差异、营养状况, 不同部位骨骼的差异有关。

过量氟除影响牙齿和骨骼外, 对肾脏也有一定的损害。氟的含量过高导致尿道结石的发病率增高, 肾小管及肾小球的功能失调等。

此外, 不少研究表明, 摄入大剂量的氟能使甲状腺受损, 氟中毒还可继发甲状旁腺功能亢进; 氟对胶原合成也有损害作用, 使胶原纤维排列紊乱、扭曲和肿胀, 粗细不等; 过量的氟还可引起脊髓病和脊髓神经根病, 引起骨骼肌的变性和萎缩等病变。

第三节 地方性氟中毒

地方性氟中毒可简称为地方性氟病、地氟病, 是指在特定的地理环境中, 发生的一种生物地球化学性疾病。它是在自然环境条件下, 人们通过饮水、空气或食物等介质长期摄入过量的氟而导致的慢性蓄积性中毒。出现氟中毒流行的特定地区就是氟中毒病区。地方性氟中毒流行于世界五大洲的 50 多个国家和地区。在我国地方性氟中毒分布广泛, 除上海市外, 其他省(区、市)均有不同程度的流行, 是严重危害人民健康的地方病之一。

一、地方性氟中毒病区类型及分布

(一) 地方性氟中毒的流行概况

1. 世界地方性氟中毒的流行概况

地氟病区在世界范围内分布很广, 凡是富氟地区基本上都有氟病流行。目前已有 50 多个国家报道本病存在, 如中国、波兰、俄罗斯、保加利亚、意大利、澳大利亚、美国、加拿大、阿根廷、摩洛哥、阿尔及利亚、印度、日本、越南、泰国等。国外病区和我国北方大部分病区主要是因为饮水中含氟量较高, 而且其中大部分与当地的火山区、干旱半干旱的盐碱化地区或磷酸盐矿、萤石矿等分布有关。

2. 我国地方性氟中毒的流行概况

我国早在 1930 年就发现并报道了氟斑牙。20 世纪 30 年代, Anderson、Taylor、王调馨、周大成等先后分别报道了北京市、天津市、福建省、东北地区的氟斑牙。1946 年 Lyth 第一次报道了我国贵州威宁地区的氟骨症。大规模的调查研究是在新中国成立后, 尤其是在 20 世纪六七十年代及其以后, 全国各省(区、市)都先后开展了调查研究及防治工作。这一阶段的大量工作证明了地方性氟中毒在我国分布很广, 对病区人民危害很大。1979 年本病被正式列为国家重点防治的地方病之一。据《中国卫生统计年鉴·2012》资料, 2011 年我国饮水型地方性氟中毒病区涉及 1 136 个县(市、区), 受威胁人口约 8 851.7 万人, 氟斑牙患者 2 033.1 万人, 氟骨症患者 133.7 万人。燃煤污染型地方性氟中毒病区涉及 173 个县(市、区), 受威胁人口约 3 319.0 万人, 氟斑牙患者 1 480.2 万人, 氟骨症患者

者 194.6 万人,地方性氟中毒防治形势仍很严峻。

(二) 地方性氟中毒的病区类型

目前,我国地方性氟中毒主要有三种类型,即饮水型、生活燃煤污染型和饮茶型。

1. 饮水型

饮水型地方性氟中毒是指通过饮用高氟水而引起氟中毒的类型。目前国内外报道的地方性氟中毒,大多数是饮水含氟量过高所致,携氟的介质是水。饮水型地方性氟中毒的分布最为广泛,是最主要的病区类型。这种病区的特点是饮水中的含氟量高,而其他介质中的含氟量一般。根据高氟水源的不同,可将饮水型地氟病区分为浅层地下水地氟病区、深层地下水地氟病区、地热水和泉水地氟病区。

1) 浅层地下水地氟病区

浅层地下水地氟病区的分布与地形、地下水径流条件、气候、岩层的地质结构及化学特征等因素有密切关系,因为这些因素决定着氟元素的淋溶、迁移、累积和富集。病区范围内饮水水源中的氟一般有富氟岩层(火山喷出岩、花岗岩等)作为补给源,在干旱、半干旱的气候条件下,由于降雨量小,蒸发量大,蒸发量常常是降雨量的几倍甚至几十倍,土壤的毛细现象使深层土壤的盐类及氟化物上升至表层土壤,形成富氟苏打盐渍土地区。此类地区地下水的水化学环境,以碳酸氢根和钠离子为主,这种水化学环境使土壤中与钙结合的氟活化而释放于水中。在这类地理区域内,加上地形相对低洼,地下水排泄不畅,造成地下水中氟离子的富集,地下水中含氟量可达到较高水平。

浅层地下水地氟病区范围最为广泛,世界许多干旱或半干旱地区多为这种类型,如美国的得克萨斯、印度的旁遮普邦、非洲的摩洛哥及中东地区。我国位于长白山以西、长江以北的北方大部分地区,包括东北、华北、西北、一部分华东和中原地区以及西藏等地都属这一类型的病区,基本上与干燥度大于 1.0 的干旱或半干旱地区相吻合。在这广阔的区域内,病区主要分布于平原、盆地或谷地的低洼地带,但又极不均衡,往往是非病区与病区、轻病区与重病区相间存在,界限分明。在大范围内,病区可连接成片,呈带状分布(见图 1-3)。如从我国黑龙江的三肇地区起,经过吉林的白城地区,辽宁的朝阳,内蒙古的赤峰,河北的怀来、阳原,山西的大同、运城、稷山,陕西的榆林、定边,宁夏的盐池、同心、灵武,甘肃的河西走廊,青海的柴达木,一直延伸到西藏的盐湖,构成了由东北走向西南的广大病区地带。还有部分病区地处萤石矿、磷灰石矿等富氟岩矿的出露区,致使水源含氟量高。

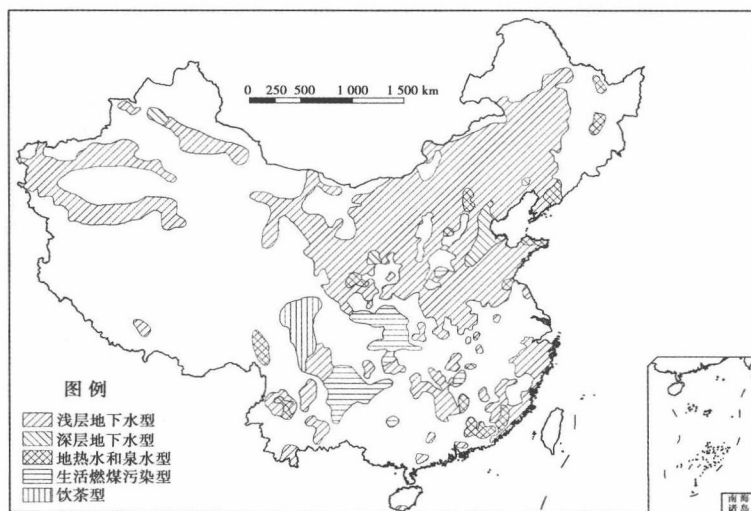
2) 深层地下水地氟病区

深层地下水地氟病区面积远小于浅层地下水型。病区主要分布在渤海湾沿岸地区(见图 1-3),如山东的德州、河北的沧州、天津的塘沽、辽宁的锦县等,其他地区也有零星分布。深层高氟地下水的地质条件是海陆交替相地层,在古地理环境的影响下,深层地下水含氟量很高。很多情况下是因地表水及浅层地下水供水不足或水质不适于饮用,从而开发深层地下水所致,井深在 100 ~ 300 m 以上,但水的含氟量较高,一般为 3.0 ~ 6.0 mg/L,个别地区超过 25 mg/L。

3) 地热水和泉水地氟病区

所有温泉水和地下热水都是高氟水,无一例外。温泉附近往往形成高氟区,氟与温泉

和地下热水的温度成正比,温度越高,越有利于地下水从围岩中把氟溶解出来,水的含氟量也越高。这类病区主要受地质构造运动的控制,多分布于大陆板块边缘地带和断裂带,饮水水源受其周围高氟温泉的渗漏等影响,致使其含氟量较高,如广东的丰顺、福建的南靖、山东的栖霞等病区。有的冷泉水也是高氟水,形成冷泉水病区,如黑龙江海林双峰村冷泉水病区(见图 1-3)。



注:据谭见安等,2004 年修改。

图 1-3 我国地方性氟中毒的主要类型分布

2. 生活燃煤污染型

生活燃煤污染型地方性氟中毒是我国特有的一种氟中毒类型,这类病区的特点是饮水中氟的含量很低,一般仅为 $0.1 \sim 0.3 \text{ mg/L}$,但氟中毒病情严重,氟斑牙率可达 90% 以上,氟骨症率可达 30% 以上。病区内土壤及燃料石煤的含氟量很高,用石煤拌土后烘烤的粮食、蔬菜及污染的空气中含氟量很高,携氟介质是石煤、土壤、粮食、蔬菜和空气,氟的传递途径为高氟石煤或土壤→空气→粮食、蔬菜→人体。这种因燃烧含氟量高的石煤、土壤等污染了空气、粮食、蔬菜而引起的氟中毒,有别于饮水型氟中毒,故命名为生活燃煤污染型氟中毒。

1976 年,贵阳医学院等单位在贵州省毕节县调查发现,当地存在食物型地方性氟中毒,并认为食物中过量氟来自于富氟岩石和土壤。1977 年,湖北省恩施地区防疫站等单位发现当地存在同类病区。1979 年,贵阳市卫生防疫站等单位进一步调查证实,这类病区食物中过量的氟为煤烟污染所致。

生活燃煤污染型氟中毒病区在我国分布广泛,从西南到东北,包括云南、贵州、四川、湖北、湖南、广西、江西、河南、陕西、山西、宁夏、河北、北京、辽宁等在内的十余个省(区、市)都有流行。重病区多分布在西南地区(如云南的东北部,贵州的西部、西北部,四川的东部、三峡地区等)粮食、空气均受到严重污染的地方(见图 1-3);而东北地区(如辽宁的本溪等地区)主要是空气受到污染,病情相对较轻。据最新研究资料,我国西南地区主采