第51卷 第1期
2005年1月
地 质 论 评 GEOLOGICAL REVIEW
Vol. 51 No. 1
Jan. 2005
http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx

黔西地方流行病——氟中毒起因新解

代世峰[1,2)]，任德贻[1,2)]，马施民[1,2)]
1）中国矿业大学煤炭资源教育部重点实验室，北京，100083
2）中国矿业大学资源与地球科学系，北京，100083

内容提要：国内外闻名的黔西地方流行病氟中毒常常归因于黔西晚二叠世煤中高含量的氟以及不科学的燃煤方式。通过对黔西50个煤层刻槽样品的研究发现，黔西晚二叠世煤中氟的含量范围为16.6～500 μg/g，算术均值为83.1μg/g，接近于中国大部分煤中氟的含量(82 μg/g)和美国煤中氟的平均含量(98 μg/g)。当地饮用水和新鲜的玉米中氟的含量亦很低，不足以导致氟中毒。然而，当地居民把粘土作为煤燃烧的添加剂和制作煤球的粘合剂，这种粘土中的氟含量很高，为100.8～2455.7 μg/g，均值为1027.6 μg/g，它是造成黔西地方流行病氟中毒的根本原因。

关键词：氟中毒；煤；粘土；黔西

黔西及其周边地区地方流行病氟中毒国内外闻名，受氟中毒威胁的人口达1000多万(Zheng et al.，1989；Zhang et al.，1996)，其中以织金、大方和毕节三县最为严重。织金县的荷花村，患有氟骨病的比例占80%，几乎每个家庭中至少有1个成员因此丧失了劳动能力或已经瘫痪；在织金县化落村8到12岁的儿童当中，氟斑牙发病率高达99.6%，而16岁以上氟骨病的发病率高达76%，更为严重的是，在46岁以上人群当中，氟骨病发病率竟高达96.4%。一些学者曾对黔西地方性氟中毒进行了研究，并一直认为该地区氟中毒是由于煤在室内燃烧后，煤中高含量的氟释放后被挂在炉子上方的食物吸收，人食用被烘干的食物后发生氟中毒(Zheng et al.，1999；Finkelman et al.，2002)。Zheng 等(1999)提出，黔西织金地区煤中氟的平均含量为143μg/g，远高于美国煤中氟的均值(98μg/g)和 Luo 等(2003)报道的中国大部分煤中氟的含量(82μg/g)。国家每年投入大量的财力，在黔西进行所谓的由煤中高氟引起的氟中毒的预防工作，但收效甚微。

1 样品的采集和测试

从黔西南的兴仁矿区到黔西北的毕节矿区，共采集了50个煤层刻槽样品，样品分布如图1所示。刻槽的宽度为15 cm，深度为10 cm，并剔除了煤层中厚度大于1cm 的夹矸，所有的样品在采集后，立刻装入特制的样品带中，最大限度地减少了样品的风化和氧化作用。样品的采集方法按照国标 GB 482-79标准执行。另外，在织金县的化落村和荷花村，共采集了11个粘土样品和5个饮用水样品。

对所有的煤层刻槽样品和粘土样品破碎并研磨至小于200目，以进行氟含量测试。测试方法为高温热水解离子选择性电极法，按照国标 GB4633-84标准执行，检测极限为0.001 μg/g，平行样品在同一实验室的误差小于10%。

2 测试结果与讨论

氟在煤层刻槽样品、粘土样品和饮用水样品的测试结果如表1、2、3所示，从中可以看出，黔西晚二叠世煤中氟的含量范围为16.6～500 μg/g，算术均值为83.1 μg/g，接近于 Luo 等(2003)报道的中国大部分煤中氟的含量(82 μg/g)，并稍低于 Finkelman (1993)报道的美国煤中氟的含量(98 μg/g)，但远低于 Zheng 等(1999)报道的中国煤中氟的含量(200μg/g)。因此，黔西大部分晚二叠世煤属于低氟煤(< 200μg/g)，即使是在氟中毒严重的织金地区，其晚二叠世煤中氟的算术均值为89.3 μg/g。因此，笔者有理由提出这样的疑问：黔西地方性流行病氟中毒是归因于煤中的氟吗？

Zheng 等(1999)的研究表明，织金地区饮用水和新鲜玉米中氟的含量很低，虽然土壤中氟的含量

注：本文为国家高技术研究发展计划(863计划)(编号 2004AA649200)和国家自然科学基金项目(编号 40202014)资助的成果。
收稿日期：2004-08-13；改回日期：2004-11-14；责任编辑：郝梓国。
作者简介：代世峰，男，1970年生。现为中国矿业大学(北京)副教授，博士，主要从事煤地球化学和环境地球化学的研究。通讯地址：100083，北京市学院路丁11号，中国矿业大学资源与地球科学系；电话：010－62341868；Email：dsf@cumtb.edu.cn。

较高,但这些都不是引起地方性流行病氟中毒的原因。流行性病学调查结果也表明,在中国西南地区由饮用高氟水引起的氟中毒是比较罕见的(Dai 等,2004)。本次研究进一步证实,在织金县的荷花村和化落村的饮用水中氟含量很低,均值仅为0.19 mg/L,和 Zheng 等(1999)的报道数据接近。

表 1　黔西晚二叠世煤层刻槽样品中氟的含量(μg/g)

Table 1　Fluorine contents (μg/g) in coal-seam channel samples from western Guizhou Province

样号	采样地点	含量	样号	采样地点	含量
XR-1	兴仁,1号煤层	52.2	ZJ-9	织金,9号煤层	500.0
XR-2	兴仁,2号煤层	111.0	ZJ-14	织金,14号煤层	83.9
XR-3	兴仁,3号煤层	144.0	ZJ-16-1	织金,16号煤层	55.2
XR-4	兴仁,4号煤层	65.2	ZJ-16-2	织金,16号煤层	16.6
XR-5	兴仁,5号煤层	97.0	ZJ-16-3	织金,16号煤层	54.4
XR-6	兴仁,6号煤层	94.0	ZJ-17	织金,17号煤层	28.6
NY-4	纳雍,4号煤层	59.4	ZJ-21	织金,21号煤层	156.8
NY-5	纳雍,5号煤层	31.2	ZJ-23	织金,23号煤层	110.0
NY-6	纳雍,6号煤层	27.1	ZJ-23-1	织金,23号煤层	48.2
NY-16	纳雍,16号煤层	56.8	ZJ-23-2	织金,23号煤层	62.4
NY-31	纳雍,31号煤层	149.8	ZJ-26	织金,26号煤层	70.0
NY-32	纳雍,32号煤层	378.3	ZJ-27	织金,27号煤层	89.1
PA-17	普安,17号煤层	37.0	ZJ-28	织金,28号煤层	72.6
PA-17-2	普安,17号煤层	31.9	ZJ-29	织金,29号煤层	120.0
PA-18	普安,18号煤层	30.6	ZJ-30	织金,30号煤层	50.0
PA-24	普安,24号煤层	56.8	ZJ-32	织金,32号煤层	80.6
QL-7	晴隆,7号煤层	37.0	ZJ-34	织金,34号煤层	70.0
QL-8	晴隆,8号煤层	31.5	ZZ-9	珠藏,9号煤层	25.8
QL-12	晴隆,12号煤层	42.5	ZZ-23	珠藏,23号煤层	35.7
QL-15	晴隆,15号煤层	134.3	DF-3	大方,3号煤层	321.0
PJ-3	盘江,3号煤层	31.2	DF-8	大方,8号煤层	34.5
PJ-5	盘江,5号煤层	24.2	DF-11	大方11号煤层	44.9
PJ-16	盘江,16号煤层	40.3	BJ-2	毕节,2号煤层	36.8
ZJ-5	织金,5号煤层	60.0	BJ-16	毕节,16号煤层	52.4
ZJ-6	织金,6号煤层	85.5	BJ-18	毕节,18号煤层	26.9

表 2　织金县荷花村和化落村中粘土和饮用水中氟的含量

Table 2　Fluorine content in clays and in drinking water samples from the Hehua and Hualuo villages of Zhijin County

样号	采样地点	含量	样号	采样地点	含量
ZJ-Clay-1	荷花村	687.5μg/g	ZJ-Clay-9	化落村	1520.2μg/g
ZJ-Clay-2	荷花村	924.5μg/g	ZJ-Clay-10	化落村	930.5μg/g
ZJ-Clay-3	荷花村	100.8μg/g	ZJ-Clay-11	化落村	2455.3μg/g
ZJ-Clay-4	荷花村	642.3μg/g	Water-1	荷花村	0.18 mg/L
ZJ-Clay-5	荷花村	389.1μg/g	Water-2	荷花村	0.09mg/L
ZJ-Clay-6	化落村	1632.4μg/g	Water-3	荷花村	0.42 mg/L
ZJ-Clay-7	化落村	960.8μg/g	Water-4	化落村	0.11mg/L
ZJ-Clay-8	化落村	1060.2μg/g	Water-5	化落村	0.14mg/L

在进行流行性病学调查过程中,我们发现当地居民不仅习惯于用没有烟囱的炉子烘干玉米、做饭和取暖,并且在燃煤过程中,用了一种黄色的粘土作为添加剂,以便使粉末状的无烟煤更好地燃烧,或者把该粘土作为制作煤球粘合剂使用。在织金县的化落村和荷花村,几乎每个家庭都把这种煤-粘土混合物(混合比例为4:1到2:1)作为日常的主要燃料。

表 3　氟在黔西煤中、织金矿区、织金粘土、织金饮用水、织金新鲜玉米中的平均含量

Table 3　Average contents of fluorine in coal-seam channel samples from western Guizhou Province and in the coal mine, clay, drinking water, and fresh corn samples from Zhijin County

地点	黔西	织金			
样品	晚二叠世煤		粘土	饮用水	新鲜玉米①
含量	83.1μg/g	89.3μg/g	1027.6μg/g	0.19 mg/L	0.41μg/g

注:①据 Zheng 等1989,1999。

检测结果表明,氟在粘土样品的含量范围为100.8～2455.7 μg/g,均值为1027.6 μg/g,远远高于织金地区晚二叠世煤中氟的含量均值(89.3 μg/g)。把煤和粘土混合比例考虑在内,氟在混合燃料物中的含量可以表示为:$A\times80\% + B\times20\%$ 和 $A\times67\% + B\times33\%$,则计算出氟的含量范围约为277～400 μg/g,均值约为324 μg/g,其中:A 为织金地区煤中氟的含量均值,B 为织金地区粘土中氟的含量均值。

可以看出,当地居民用的煤-粘土混合物是一种氟含量很高的燃料,其含量远高于织金地区煤中氟的含量均值(89.3 μg/g),并且高含量的氟主要来源于粘土,而并非煤本身。

由于氟中毒发生在煤炭资源量较为丰富的黔西地区,而不是在那些以柴火为主要燃料的地区,加上 Zheng 等(1999)的试验表明,被煤烘干的玉米中氟的含量要比被柴火烘干的要高,因此,氟中毒似乎与煤本身,即煤中富含氟造成的。本次研究否定了一直以来很多学者所公认的观点,笔者认为,黔西地区氟中毒不是起因于煤本身,而主要来源于用做煤燃烧添加剂和制作煤球用粘合剂的粘土造成的。另外,Zheng 等(1999)给出的织金地区煤中氟的含量为143μg/g,低于 Zheng 等(1999)给出的全国煤中氟的均值(200μg/g),姑且不谈这两个数值的准确与否,为什么氟中毒会发生在煤中氟含量低于全国均值的地方?而其他地区未发现"燃煤型"氟中毒?Swaine(1990)统计的世界煤中氟的含量为150μg/g,和 Zheng 等(1999)统计的织金地区煤中氟的含量(143μg/g)接近,为什么在世界上其他地区未发现"燃煤型"氟中毒,而在黔西地区氟中毒为世界上独

有?

X 射线衍射数据表明,氟含量最高(2455.3 μg/g)的粘土样品(ZJ-clay-11)主要组成为高岭石、蒙脱石和伊利石混层粘土矿物,其中混层粘土矿物的含量可达35%,蒙脱石在混层矿物中所占的比例达34%;而在氟含量最低(100.8μg/g)的粘土样品中(ZJ-clay-3),其主要矿物组成为高岭石、少量的伊利石和混层粘土矿物(表4),蒙脱石在混层粘土矿物中所占的比例最少(10%)。因此,粘土样品中高含量的氟可能和高含量的混层粘土矿物以及混层矿物中高含量的蒙脱石有关。

表 4 黔西织金粘土的相对组成

Table 4 Relative content of clay minerals in clay samples from the Zhijin County

样号	采样地点	氟含量(μg/g)	粘土矿物的相对含量(%)				S%
			K	I/S	I	Ch	
ZJ-Clay-1	荷花村	687.5	80	12	3	5	16
ZJ-Clay-2	荷花村	924.5	79	10	8	3	18
ZJ-Clay-3	荷花村	100.8	95	2	3	0	10
ZJ-Clay-4	荷花村	642.3	88	6	4	2	16
ZJ-Clay-5	荷花村	389.1	92	4	4	0	20
ZJ-Clay-6	化落村	1632.4	53	28	9	10	28
ZJ-Clay-7	化落村	960.8	80	14	1	5	24
ZJ-Clay-8	化落村	1060.2	78	9	13	0	25
ZJ-Clay-9	化落村	1520.2	69	24	2	5	28
ZJ-Clay-10	化落村	930.5	85	8	7	0	25
ZJ-Clay-11	化落村	2455.3	54	35	11	0	34

注:K—高岭石;I/S—混层矿物;I—伊利石;Ch—绿泥石;S%—蒙脱石在混层矿物中所占的比例。

对在织金县荷花村中所采集的煤泥混合样品进行了氟的高温热解试验,计算煤泥混合物在加热过程中氟的挥发率。实验温度设为400℃、500℃、600℃、700℃、800℃和900℃。用下列公式计算氟的挥发率:

$$V=[1-(C_1\times M_1)/(C_0\times M_0)]\times 100\%$$

式中:V 为氟的挥发率(%);C_1为加热后残余物中氟的含量(μg/g);C_0为加热前煤泥混合物中氟的含量(μg/g);M_1为加热后残余物的质量(g);M_0—加热前煤泥混合物的质量(g)。

煤泥混合物加热过程中氟的挥发率结果如表5所示,从中可以看出,随着温度升高,氟的挥发率逐渐增加,到900℃时,有58%的氟释放到空气中。

表 5 加热过程中氟的挥发率(%)

Table 5 Fluorine volatility during pyrolysis (%)

不同加热阶段(℃)	常温	400	500	600	700	800	900
煤泥混合物含量(μg/g)	347	328	320	301	276	225	174
挥发率(%)	0	18	20	25	34	46	58

3 结论

黔西和织金晚二叠世煤中氟的含量均值分别为83.1 μg/g 和89.3μg/g,大多数煤属于低氟煤;但粘土中氟的均值为1027.6 μg/g,煤-粘土混合物燃料中氟的含量均值约为324 μg/g。因此黔西地区地方性氟中毒不是起因于煤本身、饮用水和新鲜玉米,而是归因于用作煤燃烧添加剂及制作煤球粘合剂的粘土。但一些问题尚需深入探讨:

(1)高氟粘土的具体层位、时空分布范围。

(2)氟在高粘土中的赋存状态、形成机理。

(3)加热过程中的氟的挥发习性及其对人体的损害机理。

(4)黔西低氟粘土的分布,用低氟粘土作为煤燃烧的添加剂及其和煤的最佳配比。

(5)进行固(降)氟试验研究,开发出适合于当地实际情况的固(降)氟的技术。

由于以前对黔西所谓的"煤烟型"氟中毒的病因(氟源)存在错误认识,国家根据错误的认识,每年投入大量的财力和人力进行防治,但没有任何收效,相反,在黔西的一些地区又出现了新的氟中毒病区,贵州省氟中毒的总体流行趋势非常严峻。根据贵州省卫生厅提供的资料,按照原有的观点、认识和方法进行山区农村中燃炉的改造(1900万的病区人口,1000万的氟斑牙患者,要改300万户以上的炉灶),需要3亿人民币的投入,而要完成整个氟病区的改灶任务,则需要600年的时间!2004年初,国家科技部863计划资源与环境技术领域办公室根据中国矿业大学(北京)对黔西地方病氟中毒的新发现和建议,对黔西地方病氟中毒的氟源与固(降)氟技术给予了立项支持,相信会对黔西地方病氟中毒的预防提供科学依据。

致谢:感谢美国联邦地质调查所 Finkelman 博士、伊利诺伊州地质调查所 Chou Chen-Lin 先生、中国科学院地质与地球物理研究所曾容树研究员和中国科学院地理所雒昆利研究员对本工作的指导和大力支持。

References

Dai S F, Ren D Y, Ma S M. 2004. The cause of endemic fluorosis in western Guizhou Province, Southwest China. Fuel, 83: 2095~

2098.

Finkelman R B. 1993. Trace and minor elements in coal. In: Engel M H, Macko S A, eds. Organic Geochemistry, Chap. 28. Plenum Press, New York, 593～607.

Finkelman R B, Orem W, Castranova V, Tatu C A, Belkin H E, Zheng B S, Lerch H E, Maharaj S V, Bates A L. 2002. Health impacts of coal and coal use: possible solutions. International Journal of Coal Geology, 50: 425～443.

Luo K L, Ren D Y, Xu L R, Dai S F, Cao D Y, Feng F J, Tan J A. 2003. Fluorine content and distribution pattern in Chinese coals. International Journal of Coal Geology, 57: 143～149.

Swaine D J. 1990. Trace Elements in Coal. London: Butterworths, 278.

Zhang Y, Cao S R. 1996. Coal burning induced endemic fluorosis in China. Fluoride, 29: 207～211.

Zheng B S, Huang R G. 1989. Human fluorosis and environmental geochemistry in southwest China. Developments in Geoscience, Contributions to 28th International Geologic Congress. Washington, D.C. Science Press, Beijing, China, 171～176.

Zheng B S, Ding Z H, Huang R G, Zhu J M, Yu X Y, Wang A M, Zhou D X, Mao D J, Su H C. 1999. Issues of health and disease relating to coal use in southwest China. International Journal of Coal Geology, 40: 119～132.

Endemic Fluorosis in Western Guizhou: New Discovery

DAI Shifeng[1,2], REN Deyi[1,2], Ma Shimin[1,2]

1) *Key Laboratory of Coal Resources (CUMT), Ministry of Education, Beijing*, 100083

2) *Department of Resources & Earth Science, China University of Mining and Technology, Beijing*, 100083

Abstract

The well-known endemic fluorosis in western Guizhou Province, southwest China, was usually attributed to the high-content fluorine in late Permian coals. This study found that the average content of fluorine in fifty coal channel samples from western Guizhou Province ranges from 16.6 μg/g to 500 μg/g, with an average of 83.1 μg/g, which is close to the world average (80 μg/g) and that of most Chinese coals (82 μg/g). Additionally, the fluorine content of drinking water and fresh corn are too low to lead to fluorosis in western Guizhou Province. However, the clay used as an additive for coal-burning and as a binder for briquette-making by local residents has a very high content of fluorine, ranging from 100.8 μg/g to 2455.7 μg/g, with an average of 1027.6 μg/g. The endemic fluorosis probably should be caused by the clay with a very high content of fluorine.

Key words: endemic fluorosis; coal; clay; western Guizhou Province