

贵州氟中毒病区燃煤的潜在氟化氢释放

梁汉东^{①④}, 梁言慈^①, GARDELLA Joseph A. Jr.^②, 何平^③, YATZOR Brett P.^②

① 中国矿业大学煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083;

② University at Buffalo, State University of New York, New York 14260, USA;

③ 贵州省疾病预防控制中心, 贵阳 550001;

④ 池州学院, 池州 247000

E-mail: HDL6688@vip.sina.com

2011-02-15 收稿, 2011-05-03 接受

国家留学基金(2007106398)和国家科技支撑计划(2006BAK03A21)资助项目

摘要 采用飞行时间二次离子质谱(TOF SIMS)分析了 21 件煤样, 它们取自贵州普安和普定等地的 5 个氟中毒地方病流行自然村, 总硫和总氟含量分别为 0.24%~5.58%(质量分数)和 90.2~149.2 mg/kg, 系日常生活用燃煤, 出产于地表及临近地表, 故曾遭一定程度风化. 全部煤样被检出 H_3O^+ , H_2SO_4^+ , HSO_4^- , F^- 及 K^+ 和 Na^+ 等质谱特征离子, 前三者直接标志了水合硫酸($\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)的存在, 后者指出了氟呈盐的形式. 结论是当地生活燃煤天然含有酸($\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)与碱(F^-). 推论是此酸与碱在加热或燃烧条件下必将发生化学中和反应而释放出氟化氢(HF)(BP 19.5 °C). 室内 200 °C 加热煤试验结果和普安县青山乡等农户煤炉现场检验结果均直接再现氟化氢释放.

关键词地方氟中毒
氟化氢
水合硫酸
二次离子质谱
贵州

1946 年 Lyth^[1]首次报道了中国贵州威宁县石门坎地区农村流行氟中毒, 包括氟斑牙、氟骨症及致残和致死病例, 怀疑是饮水高氟所致. 1976 年后, Wei 等人^[2]、湖北省恩施地区卫生防疫站^[3]、李日邦等人^[4]、郑宝山等人^[5-11]通过研究, 基本搞清了贵州氟中毒属于燃煤型氟中毒, 有着特有的流行规律, 即煤敞口燃烧过程向室内释放的氟污染了室内干燥与储存的辣椒、玉米等食物, 后者经日常长期食用而导致人体摄入氟过量^[12]. 此后, 随着贵州及临近省区煤中氟的含量数据不断积累以及相关流行病学调查的不断深入, 西南氟中毒流行地区拌煤燃烧的高氟黏土渐渐引起关注. 周代兴等人^[13]、李经达等人^[14]、李惠清等人^[15]相继提出了高氟黏土的问题. 吴代赦等人^[16-27]进一步论述与证实了黏土中的氟在燃煤型氟中毒流行中的作用.

这些研究深化了对西南燃煤型氟中毒流行规律的认识, 为科学防治这类氟中毒提供了理论依据.

然而, 关于氟在煤中的存在形式, 氟在煤与人体两者之间或在煤-食物-人体三者之间的传播形式, 目前尚不清楚. 譬如, 氟是以氟盐形式随烟尘(气溶胶)污染室内辣椒等食物的吗? 关于地方性氟中毒, 氟仅仅通过消化系统被人体过量吸收吗? 这些基本问题迄今仍很难回答.

针对贵州燃煤型氟中毒, Finkelman^[28,29]曾提出过氟在煤中可能的十余种存在形式如萤石(CaF_2)或磷灰石等, 但未曾被实验证实. 然而他对认识煤中氟存在形式问题的重视以及对长期大气暴露煤的持续关注^[29], 启发了作者从贵州农村流行病区生活用燃煤入手开展尝试.

本文研究用煤样取自贵州普安和

普定等流行病区的 5 个自然村, 系村民生活用无烟煤, 总氟 90.2~149.2 mg/kg, 总硫 0.24%~5.58%(质量分数)(详见表 S1). 据了解, 这些无烟煤购自本村或临近村小煤厂, 属于露头煤或准露头煤(紧邻地表煤), 部分煤肉眼可视其曾遭风化, 属于长期大气暴露煤^[29].

本文主要测试仪器是新型飞行时间二次离子质谱仪(TOF SIMS)(Ion-Tof 5)^[30,31]. 测试中采用 C60 源在超高真空($\sim 10^{-10}$ Torr)中在线预清洁煤样表面, Bi_3^+ 源为分析源, 高质量分辨率模式(实测 $R>10000$ (^{28}Si)). 共测试 21 块样本煤, 单样本重复测试 3 个微区($500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$), 正负离子质谱测试总计 126 次.

TOF SIMS 实测普定煤样本的相关离子成像质谱图如图 1 所示, 其中给出分别代表煤有机相(C_3H_6^+ ,

英文版见: Liang H D, Liang Y C, Gardella J A J, et al. Potential release of hydrogen fluoride from domestic coal in endemic fluorosis area in Guizhou, China. Chinese Sci Bull, 2011, 56, doi: 10.1007/s11434-011-4560-6

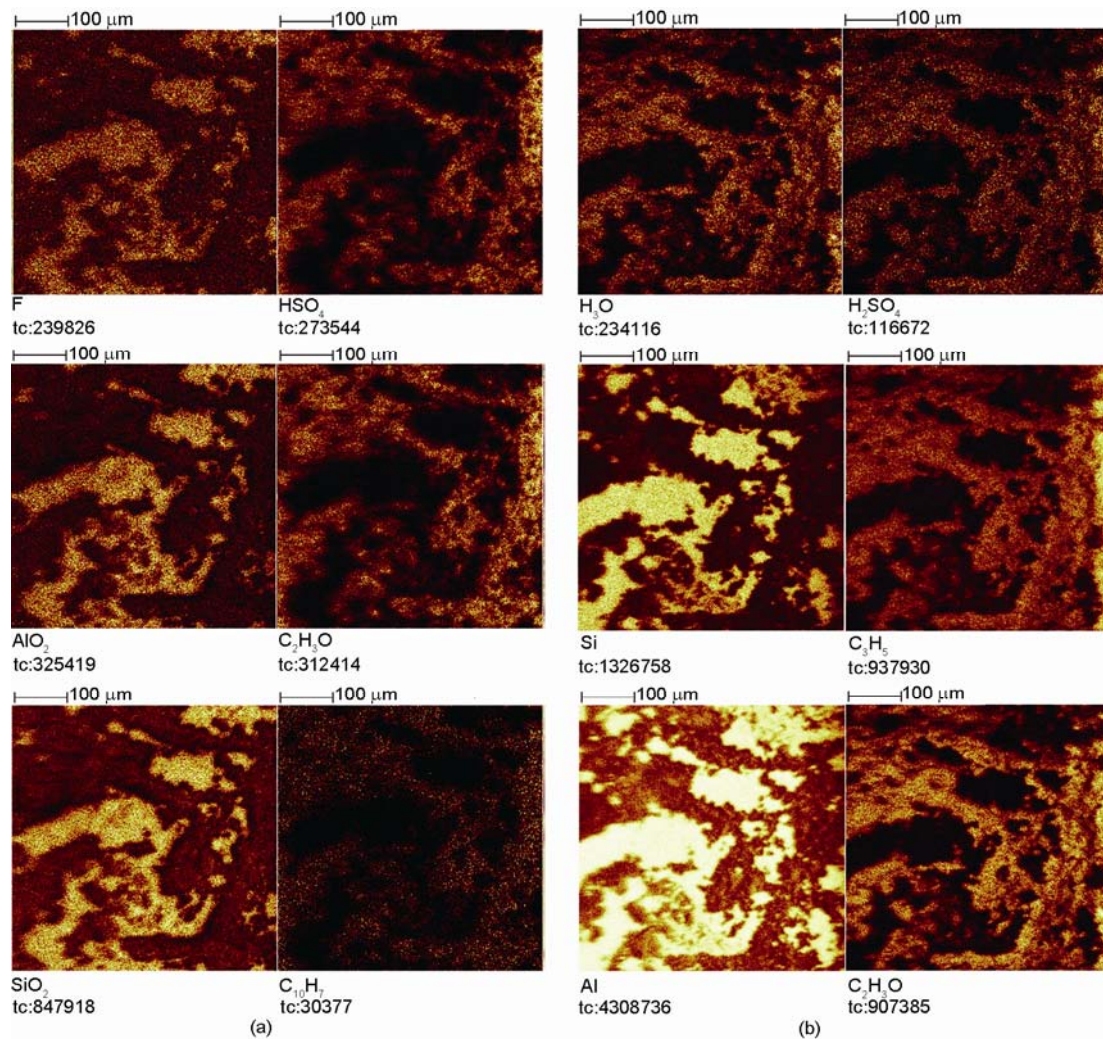


图 1 TOF SIMS 测定普定煤样典型微区的负离子(a)和正离子(b)成像质谱图

$C_2H_2O^+$, $C_2H_2O^-$ 和 $C_{10}H_7^-$ 与无机(共生黏土)相(Si^+ , Al^+ , AlO_2^- 和 SiO_2^-)的诸离子成像以便于理解和讨论. 离子成像质谱图幅面色彩明暗指示不同点位离子计数值(counts)大小变化, 是特定离子组成在 $500 \mu m \times 500 \mu m$ 微区中浓度分布变化的反映. 譬如, Si^+ 或 SiO_2^- 自中向左呈最亮带代表黏土在此带状微区间浓度最高(很纯); 相同微区间 $C_2H_2O^+$ 或 $C_{10}H_7^-$ 则呈最暗区反映此微区缺少煤有机相.

本文如期检出氟离子(F^-) (图 1(a)), 但却未检出氟与任何其他元素结合的离子. 根据质谱裂分规律, 此未检出结果表明样本煤中的氟不存在任何与其他元素以共价键的结合. 这首先否

定了有机氟化物在样本煤中存在的可能性; 其次, 具有一定共价键性质的诸如萤石(CaF_2)或磷灰石这样的含氟稳定矿物在样本煤中存在的可能性亦很小. 关于氟这里唯一检出氟离子的化学解释及质谱学解释是, 氟在样本煤中以容易电离的离子型化合物形式存在. 而离子型化合物通常也是易溶于水的化合物, 如氟化钠(NaF)和氟化钾(KF). 同时检出的 Na^+ 和 K^+ (参见图 S1)与 F^- 的离子成像基本一致, 这也支持了氟在样本煤中化学形式是氟盐如 NaF 和/或 KF . 氟在样本煤中赋存的物理状态比较清晰, 它分散于无机黏土相, 呈现出 F^- 的离子成像与 Si^+ 和 Al^+ 及 AlO_2^- 和 SiO_2^- 的离子成像在形貌上

完全一致(图 1).

本文检测到 H_3O^+ , $H_2SO_4^+$ 和 HSO_4^- (图 1), 三者是水合硫酸的典型质谱特征离子, 直接指示了水合硫酸($H_2SO_4 \cdot H_2O$)在样本煤中存在. 在离子成像所反映的形貌细节上(图 1), 这 3 种离子与 Si^+ 和 Al^+ 及 AlO_2^- 和 SiO_2^- 之间呈现互补表明水合硫酸并非赋存于无机黏土相; 与 $C_2H_2O^+$ 和 $C_{10}H_7^-$ 等之间呈现吻合则显示与有机相密切相关. 关于后者不妨暂且解释为水合硫酸在煤有机相中易于保存, 而确切原因值得今后深入研究.

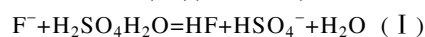
全部 21 个样本煤的不同微区获得的相关离子成像质谱图尽管在形貌上千差万别却均检出 F^- , H_3O^+ , $H_2SO_4^+$

和 HSO_4^- 这 4 种典型离子(参见表 S2)。基本结论是, 本文涉及的贵州氟中毒病区村民生活燃煤中普遍既含有氟盐又含有水合硫酸。

众所周知, 煤中含硫具有普遍性。贵州尤其不乏高硫煤甚至超高硫煤^[32-35], 有时还有含元素硫的煤^[34,35]。贵州主要聚煤期在中二叠世、晚二叠世, 而现今贵州的二叠系地层广泛出露, 导致煤层在许多地区暴露于地表或近地表, 形成星罗棋布的“鸡窝煤”出露点^[23]。毋庸置疑, 正是由于本文研究所涉及的煤既含硫又经风化, 导致了水合硫酸在其中天然存在, 其成因机理可能相似于酸性矿井水的形成机理^[36]。

贵州氟中毒病区村民生活燃煤主要来自地表或近地表私自采煤或小煤矿煤, 亦即, 遭受不同程度风化的煤^[23]。既然氟盐与水合硫酸在这样的燃煤中普遍含有并在微区尺度上共存, 两者在特定条件下发生相互作用必将是可预期的。作为常识, 煤普遍含水, 如上述研究样本煤含水量为 1.58%~3.50%(参见表 S1)。化学上, 水合硫酸($\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)属于典型的强酸; 而氟化钠或氟化钾等典型氟盐, 或者说他们溶于水而电离出的氟离子(F^-)则属于中强碱($\text{pKb}=10.83$)。据此推论, 在加热或燃烧条件下由于扩散效应加剧而发生中和反应(I), 从而形成常温下易挥发的产

物——氟化氢(HF)(BP 19.5℃)。



本文补充了下面两项工作以检验上述基于 TOF SIMS 实验研究获得的结论和推论。在实验室内, 将上述 TOF SIMS 研究用的备份样本煤分别在 ~200℃ 下恒温加热, 采用氟化氢专用测试管直接测定被加热煤上方气体, 结果显示气氛中存在氟化氢(参见表 S3)。在贵州普安县另外 5 个氟中毒流行村现场, 由县疾控中心及青山乡卫生院的疾控人员陪同和协助, 随机入户对燃煤炉灶口或户外排烟口进行了试管检验(参见表 S3), 结论是氟化氢确实在释放。

致谢 感谢 Finkelman R B 博士鼓励作者开展氟中毒病区煤的研究。感谢中国工程物理研究院的梁建华研究员为 TOF SIMS 分析数据处理提供了条件。感谢普安县疾控中心的张仕刚和邓峰及普安县青山乡政府和卫生院的唐凤琼、方洪洋和代洋等 5 位同志给予现场工作的全力帮助。

参考文献

- 1 Lyth O. Lancet, 1946, 247: 233-235
- 2 Wei Z D, Zhou L Y, Bao R C, et al. Fluoride, 1980, 14: 91-93
- 3 湖北省恩施地区卫生防疫站, 恩施地区人民医院, 恩施县卫生防疫站, 等. 中华预防医学杂志, 1980, 14: 164-167
- 4 李日邦, 谭见安, 王五一, 等. 中华医学杂志, 1982, 62: 425-428
- 5 郑宝山, 黄荣贵, 王爱民. 地方病通讯, 1984, 3: 49-51
- 6 郑宝山, 黄荣贵. 实用地方病学杂志, 1986, 1: 11-13
- 7 郑宝山, 黄荣贵. 中国地方病防治杂志, 1987, 3: 70-72
- 8 Zheng B S, Hong Y T. Geochemistry and health. Northwood: Science Reviews Limited, 1988. 93-96
- 9 Zheng B S, Huang R G. Developments in Geoscience Contribution to 28th International Geological Congress. Washington DC: Science Press, 1989
- 10 郑宝山. 地方性氟中毒及工业氟污染研究. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 151-194
- 11 Zheng B S, Zhang J, Ding Z H, et al. Interl J Coal Geol, 1999, 40: 119-132
- 12 雒昆利, 李日邦, 王丽珍, 等. 环境科学, 2001(增刊): 26-31
- 13 周代兴, 傅强, 王志良, 等. 中国地方病防治杂志, 1991, 6: 243-245
- 14 李经达, 文师善, 卢四清, 等. 湖南医科大学学报, 1992, 17: 143-146
- 15 李惠清, 徐世义, 汪梅. 中国地方病学杂志, 1995, 14: 290-291
- 16 Wu D S, Zheng B S, Wang A M, et al. Fluoride, 2004, 37: 20-27
- 17 Wu D S, Zheng B S, Tang X Y, et al. Fluoride, 2004, 37: 125-130
- 18 吴代赦, 郑宝山, 唐修义, 等. 环境科学, 2005, 26: 7-11
- 19 吴代赦, 郑宝山, 王爱民. 中国地方病学杂志, 2004, 23: 135-137
- 20 吴代赦, 王爱民, 郑宝山, 等. 中国地方病学杂志, 2004, 23: 454-456
- 21 Dai S F, Ren D Y, Ma S M. Fuel, 2004, 83: 2095-2098
- 22 代世峰, 任德贻, 马施民. 地质评论, 2005, 51: 42-45
- 23 Dai S F, Li W W, Tang Y G. Appl Geochem, 2007, 22: 1017-1024
- 24 Finkelman R B, Orema W, Castranova W, et al. Interl J Coal Geol, 2002, 50: 425-443
- 25 刘家仁, 王尚彦. 贵州地质, 2005, 22: 192-195
- 26 雒昆利, 李会杰, 牛彩香. 地质论评, 2010, 56: 289-298

- 27 谢兴能, 杨秀忠, 杨胜元, 等. 中国地质, 2010, 37: 696–703
 - 28 Finkelman R B. Fuel Process Technol, 1994, 39: 2–34
 - 29 Finkelman R B. Interl J Coal Geol, 2004, 59: 19–24
 - 30 Benninghoven A, Cha L Z. Vacuum, 2002, 5: 1–10
 - 31 梁汉东. 燃料化学学报, 2000, 29: 108–110
 - 32 雷加锦, 任德贻, 唐跃刚, 等. 科学通报, 1994, 39: 1405–1408
 - 33 雷加锦, 濮英英, 任德贻. 岩石学报, 1995, 11: 456–461
 - 34 梁汉东, 张桃英. 燃料化学学报, 2000, 28: 493–495
 - 35 梁汉东. 科学通报, 1998, 43: 2685–2661
 - 36 Larsson L, Olsson G, Hoist O, et al. Biotech Lett, 1993, 15: 24–28
-

补充材料:

表 S1 煤样背景一览表

表 S2 TOF SIMS 对目标离子检出信号强度定性记录表

表 S3 氟化氢和二氧化硫测试管室内和现场检验定性结果记录表

图 S1 普定煤样 TOF SIMS 离子成像质谱图补充

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

表 S1 煤样背景一览表^{a)}

采样地点	氟斑牙 检出率*	改炉 情况	煤样 组名	煤质和 性状	氟含量 (mg/kg)	总硫量 (%)(wt/wt)	硫化物 (%)(wt/wt)	硫酸盐 (%)(wt/wt)	有机硫 (%)(wt/wt)	水份 (%)(wt/wt)
普定补郎 乡等堆村	82.2%	已改	PDA	无烟煤 见风化	149.2	0.32	0.05	0.05	0.22	2.86
普安青山 乡范寨村	42.8%	未改	PAA	无烟煤 略风化	106.4	5.58	1.09	2.84	1.65	2.82
毕节海子 乡坪山村	84.5%	已改	BJA	无烟煤 不明显	90.2	0.24	0.00	0.04	0.20	1.58
钟山董地 乡文阁村	33.1%	已改	ZSM	泥煤 见风化	未测	0.93	0.08	0.50	0.35	3.28
六枝岩脚 镇民乐村	64.4%	已改	LZB	无烟煤 蜂窝煤	(811)**	2.54	0.02	1.74	0.78	3.50

a) 氟含量按照国标方法 GB/T4633-1997;总硫和成分硫含量按国标方法 GB/T215-2003. *, 为 2009 年本村 8~12 岁儿童氟斑牙检出率, 反映本村氟中毒流行程度; **, 为掺拌大量黏土蜂窝煤的总体氟含量. 总硫量等则为将其压碎后选取净煤(小煤块适于 TOF SIMS)的结果

表 S2 TOF SIMS 对目标离子检出信号强度定性记录表

煤样组名	煤样本名	样本数	H ₃ O ⁺	H ₂ SO ₄ ⁺	HSO ₄ ⁻	F ⁻	K ⁺	Na ⁺
PDA	PDA01,02,03,04,05	5	强	强	强	强	强	强
PAA	PAA01,02,03,04,05,06	6	强	强	强	强	强	强
BJA	BJA01,02,03,04,05	5	强	强	强	强	强	中
ZSM	ZSM01,02	2	中	弱	弱	强	弱	弱
LZB	LZB01,02,03	3	强	强	强	强	中	中

表 S3 氟化氢和二氧化硫测试管内和现场检验定性结果记录表^{a)}

试验名称/农户	加热方式和温度	检测位置	HF 响应	SO ₂ 响应	HF 检出率	SO ₂ 检率
PDA 煤样加热试验	电炉, ~200°C	煤样正上方 15cm	检出	检出		
PAA 煤样加热试验	电炉, ~200°C	煤样正上方 15cm	检出	检出		
BJA 煤样加热试验	电炉, ~200°C	煤样正上方 15cm	检出	检出		
ZSM 煤样加热试验	电炉, ~200°C	煤样正上方 15cm	检出	检出	室内:	室内:
LZB 煤样加热试验	电炉, ~200°C	煤样正上方 15cm	检出	检出	100%	100%
青山镇云山村农户 1	铁炉烟囱出户	炉口, 烟道口	均检出	均检出		
青山镇刘家树村农户 1	铁炉烟囱出户	炉口	检出	检出		
青山镇歹苏村农户 1	铁炉烟囱出户	炉口	检出	检出		
青山镇歹苏村农户 2	砖炉/封炉状态	炉口	未检出	检出		
青山镇歹苏村农户 3	灶台烟囱出户	炉口	未检出	未检出		
青山镇云山村农户 2	铁炉烟囱出户	炉口, 烟道口	检出	检出		
青山镇云山村农户 2	灶台烟囱出户	煤灶口	检出	检出		
雪浦乡高菁村农户 1	铁炉烟囱出户	炉口, 烟道口	均检出	均检出		
雪浦乡高菁村农户 2	铁炉烟囱出户	炉口	检出	检出		
雪浦乡高菁村农户 3	烤烟房	洞口	未检出	未检出	现场:	现场:
地瓜镇地瓜村农户 1	火塘, 实测炉口温 度~280°C	火塘口上方 60 cm 以下 不同点	均检出	均检出	73%	82%

a) 检测试验说明: 分别采用氟化氢(HF)(A)和二氧化硫(SO₂)快速检测管(B)(北京市劳动保护研究所制造). A 是氟化氢气体的特征检测管, 标识最小响应值为 1 ug/L. 管内填充吸附剂本色为粉黄色, 吸入气体颜色不变为未检出氟化氢. 吸入气体颜色变为红色为检出氟化氢. B 是检出硫酸化态气体的特征检测管, 对二氧化硫、三氧化硫、硫酸和水合硫酸均发生响应, 标识最小响应为 5 ug/L. 其中吸附剂本色为蓝色, 吸入气体时变为黄色.

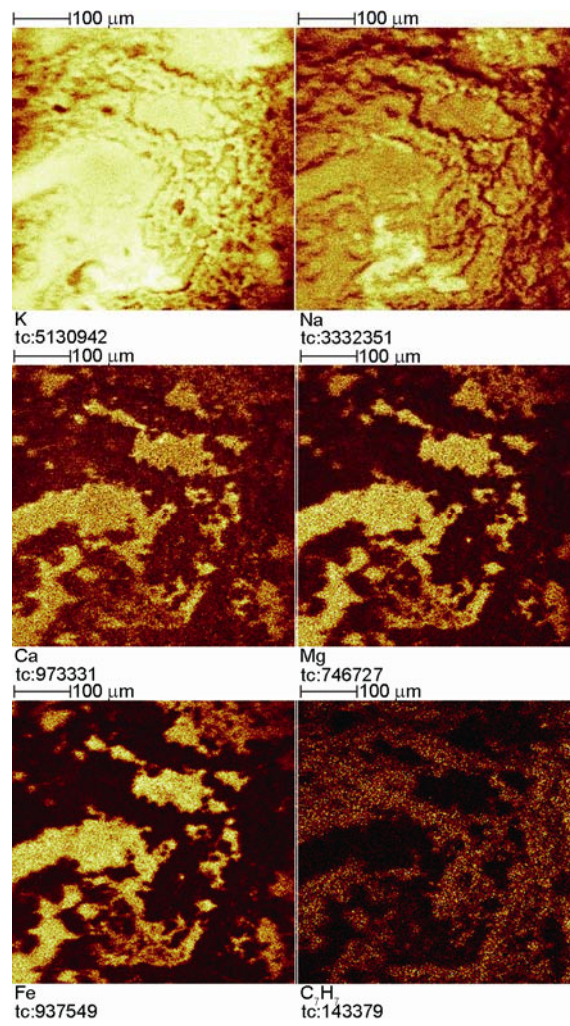


图 S1 TOF SIMS 测定普定煤样典型微区的正离子成像质谱图补充