

# 环境中氟污染与人体氟效应

何令令<sup>1,2</sup>, 何守阳<sup>1</sup>, 陈琢玉<sup>2</sup>, 孙 娅<sup>3</sup>, 涂成龙<sup>3,\*</sup>

(1. 贵州大学 国土资源部喀斯特环境与地质灾害重点实验室, 贵阳 550025;  
2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;  
3. 贵州医科大学 环境污染与疾病监控教育部重点实验室, 贵阳 550025)

**摘 要:** 氟是人体必需的微量元素之一, 具有双阈值效应。人体长期暴露于氟地球化学异常或人为活动引起的氟污染环境, 会促使氟不断进入体内, 最终导致氟中毒及其它氟效应。本文介绍了近年来氟化物和全氟化合物(PFCs)在环境介质(大气、水体和土壤)中的污染状况, 综述了氟污染的自然来源和人为来源及污染/转移途径; 回顾了氟化物及PFCs在人体内已产生的众多效应研究; 总结了在饮水型氟污染、燃煤型氟污染、工业氟污染及人体氟效应研究中存在的问题, 并提出了关于氟中毒区污染、人类活动氟污染以及氟与人体健康关系三个方面的一些对策与建议。

**关键词:** 氟污染; 氟中毒; 氟地球化学; 全氟化合物(PFCs)

中图分类号: X142; X503 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2020)01-0087-09 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2020.01.015

氟元素对人体具有双阈值效应, 摄入量不足将影响机体生长发育及骨骼、牙齿正常结构和生理机能, 但过量摄入会造成氟斑牙和氟骨病; 世界卫生组织、国际粮农组织曾在1990年将氟与铅、镉、汞、砷、铝、锡列入“人体可能必需, 但有潜在毒性的微量元素”<sup>[1-4]</sup>。目前为止, 氟化物引起的人体中毒问题已涉及全球约50多个国家, 我国是世界上氟中毒流行最严重的国家之一<sup>[5-6]</sup>。据2017年我国卫生与计划生育事业发展统计公报显示, 仍有1 287个县为氟中毒病区, 其中氟斑牙患者有2 710.9万人, 氟骨病患者有22.81万人<sup>[7]</sup>。另外, 全氟化合物(PFCs)因具有表面活性剂性质被广泛应用于制造和生活消费等领域, 结构改变后会产生具有持久性好、生物富集性强和生物毒性强的新型污染物, 在进入人体后, 会破坏部分器官、组织等正常活动, 扰乱细胞功能, 对人体健康造成巨大威胁。因此, 氟化物和PFCs的人体健康效应一直是世界各国普遍关心的问题。基于此, 本文综述了近年来有关氟化物和PFCs在环境介质中的污染状况, 对其污染原因、来源以及人体的氟效应进行了剖析。针对氟污

染与人体健康现有研究进展, 分析当前仍存在的问题, 并提出了相关对策和建议。

## 1 环境介质中氟污染

### 1.1 大气氟污染

大气中氟污染物主要以气态 $\text{HF}$ 、 $\text{SiF}_4$ 和冰晶石、萤石、氟化铝、氟盐及磷灰石等含氟粉尘形式存在。随着城市建设和经济的发展, 近年来由工业造成的氟污染所产生的生态环境压力在持续增加。

在一些工业生产过程中, 制造工艺往往以氟化物或含氟矿物作为原材料或辅助材料生产成品。如若电解制成1.1 t铝就需要5 kg冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )和27 kg氟化铝( $\text{AlF}_3$ ), 以及每生产1 t钢就需要加入5 kg萤石( $\text{CaF}_2$ )<sup>[8]</sup>, 最终具有这类工艺特点的工业都将含氟废气输入周围环境。据统计, 2018年, 全球原铝产量约 $6.4 \times 10^7$  t<sup>[9]</sup>, 多数大型铝厂限制每吨铝允许排0.5~0.6 kg的氟, 以此计算所释放的氟达到32 000~38 400 t, 若引用世界铝业氟的排放强度(0.64 kg F/t Al), 则全球铝业氟排放量高达约41 000 t<sup>[10]</sup>。有研究表明, 在巴塔哥尼亚马德林港铝

收稿日期: 2019-04-02; 改回日期: 2019-10-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(41573012、41571130041); 水利部公益性项目(201401050); 贵州省区域内一流学科建设项目-公共卫生与预防医学(黔教科研发2017[85]号)。

第一作者简介: 何令令(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为氟环境污染与人体健康。E-mail: helingling.2018@hotmail.com

\* 通讯作者: 涂成龙(1978-), 男, 博士, 教授, 研究方向为环境地球化学和医学地质。E-mail: chenglongtu@163.com.

http://www.cnki.net

厂周围树叶中的氟浓度最高已达 3 650 mg/kg<sup>[11]</sup>。1985 年我国砖瓦行业氟排放量为 41.32 万 t/a<sup>[12]</sup>, 而意大利摩德纳和雷焦艾米利亚省瓷砖生产氟排放量高达 727 t/a, 其中的 73 t/a 直接排进大气, 同时该行业在全球氟排放量约为 270 t/a<sup>[10]</sup>; 2001 年美国大气中 82% 的氟来自于电厂煤燃烧释放, 约 2.54 t<sup>[13]</sup>。这类工业排放的气态氟化物或含氟尘粒中氟浓度湿沉降后可能比背景水平高一个数量级, 甚至超过 1 mg/L, 且在距离污染源 2 公里外区域仍然能够检测到如此高的浓度<sup>[14]</sup>。大量研究表明, 在铝、钢铁、玻璃、陶瓷、磷肥等制造行业区附近的蔬菜及其它植物中残留有较高浓度的氟化物, 一些蔬菜中氟化物检出量高于食品卫生标准允许限值 1 mg/kg, 甚至部分易感植物叶、茎有明显的伤害症状<sup>[15-17]</sup>; 此外, 丹麦、美、德、英、挪威、法、瑞典和澳大利亚等国家及我国部分工业区(包头、四川涪陵厂、青海湖区铝厂及电厂)相继出现因大气氟污染而导致的牲畜和人体氟中毒现象<sup>[18-22]</sup>。

我国煤中氟含量为 17~3 088 mg/kg, 平均氟含量约 200 mg/kg, 高于世界平均值 80 mg/kg<sup>[8]</sup>。而在我国西南地区农村常以煤作为生活燃料, 燃烧释放在空气中的氟导致区域性人体氟暴露, 造成典型的“燃煤型”地方性氟中毒<sup>[23]</sup>。刘文东等<sup>[24]</sup>、刘永林等<sup>[25]</sup>、梁超轲等<sup>[26]</sup>对我国西南燃煤地区室内空气氟化物含量进行检测, 发现燃煤所释放日平均氟化物浓度超过参考值 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 尤其取暖期浓度更高, 通过“灶改炉”后室内氟化物浓度低于或接近 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 污染状况明显改善, 但不容忽视其对氟中毒的贡献。

近些年来, 工厂或企业向清洁生产转型过程中, 生产技术和生产工艺的进步明显降低了氟化物向环境中的排放。如我国 2017 年火电厂和钢材企业所产生氟化物总量分别是  $2.58 \times 10^5$  t、 $3.65 \times 10^6$  t, 其中仅有约 2% 氟化物输入大气<sup>[8]</sup>, 值得注意的是这类行业虽然在全国氟排放总量较小, 但在局部地区排放强度大, 仍可能造成严重污染, 存在较大环境风险。燃煤型污染在“灶改炉”措施下取得有效控制, 但在燃烧过程中氟仍不断释放, 而有关氟的释放机理还存在一定争议<sup>[27]</sup>, 且在污染区有关以人群饮食、呼吸、饮水和小便等氟暴露或排放途径估算人体氟吸收量研究较多<sup>[28-29]</sup>, 却鲜见体内靶器官对氟有效吸收的相关报道。

## 1.2 水体氟污染

全球各地水体氟含量各有不同。未被污染淡

水和海水水体中  $\text{F}^-$  浓度分别是为 0.01~0.3 mg/L、1.2~1.5 mg/L<sup>[10]</sup>。欧洲未污染地表水中  $\text{F}^-$  浓度在 0.05~1.6 mg/L 内<sup>[10]</sup>, 而中国部分区域水体中  $\text{F}^-$  浓度较高, 已超过 4 mg/L, 甚至 20 mg/L<sup>[30]</sup>(图 1), 这与我国饮水型氟中毒分布密切相关。根据饮水型氟中毒分布情况和严重程度, WHO、欧盟委员会、加拿大和印度等组织及国家对生活饮用水进行氟浓度限值为 1.5 mg/L, 美国环保署规定饮用水含氟量限不超过 4 mg/L, 而坦桑尼亚和中国分别规定饮水中氟含量为 8 mg/L 和 1 mg/L<sup>[31]</sup>。研究表明, 土耳其火山附近饮用水和天然水氟含量分别为 1.5~4.0 mg/L 和 2.5~12.5 mg/L<sup>[32]</sup>, 印度伯拉卡德区水井中含有 0.2~5.75 mg/L 氟化物<sup>[33]</sup>, 非洲喀麦隆梅奥查纳加河流域地下水中检测出 0.19~15.2 mg/L 的氟化物<sup>[34]</sup>, 而在中国的赤峰盆地地下水氟含量为 0.3~3.6 mg/L<sup>[35]</sup>。此外, 孟加拉、肯尼亚、美国、墨西哥、土耳其、伊朗及埃及卢所等地区和中国部分氟病区水体中氟化物含量超过 WHO 饮用水氟化物限值和中国饮用水卫生标准(1.0 mg/L), 这类水体增加氟中毒风险机率较高。然而, 水体氟化物源释放条件十分复杂, 充足氟源、稳定地球化学水文环境及人类活动都会加剧环境水体中氟的持续输入<sup>[14]</sup>。

为控制水体中高氟含量, 不少专家学者对其污染原因进行探讨。何锦等<sup>[35]</sup>、范基姣等<sup>[37]</sup>、Fantong 等<sup>[34]</sup>和 Ferreira 等<sup>[2]</sup>研究认为中国北方、非洲喀麦隆梅奥查纳加河流域和巴西米纳斯吉拉斯州的地下水高氟含量与区域性气候、水文、地质构造、岩性与土壤、水文地质条件和水化学特征等条件密切相关; Mondal 等<sup>[38]</sup>强调含氟矿物及岩石中  $\text{F}^-$  与水中  $\text{OH}^-$  交换条件是这类矿物及岩石中  $\text{Ca}^{2+}$  与水体中  $\text{Na}^+$  交换后, 地下水化学类型成为  $\text{HCO}_3^-$ -Na 型, 为离子交换系统持续提供碱性环境。Aldo 等<sup>[39]</sup>和 Ali 等<sup>[40]</sup>研究表明通过对碱度控制可抑制  $\text{F}^-$  与  $\text{OH}^-$  离子交换, 进而减少氟输入水体。因此, 水体受氟污染影响因素众多, 地形、地貌、岩性与矿物成分、水化学类型、气候、自然界的理化作用都与氟的释放密切相关。另外, 工业污染排放大量可溶性和不溶性氟进入水体, 直接影响水体质量<sup>[37]</sup>, 但该类型污染易在源头进行治理。

近年来, 我国饮用水氟污染防治采取“改水工程”取得了大量成果。全国 70 506 个饮水氟污染区

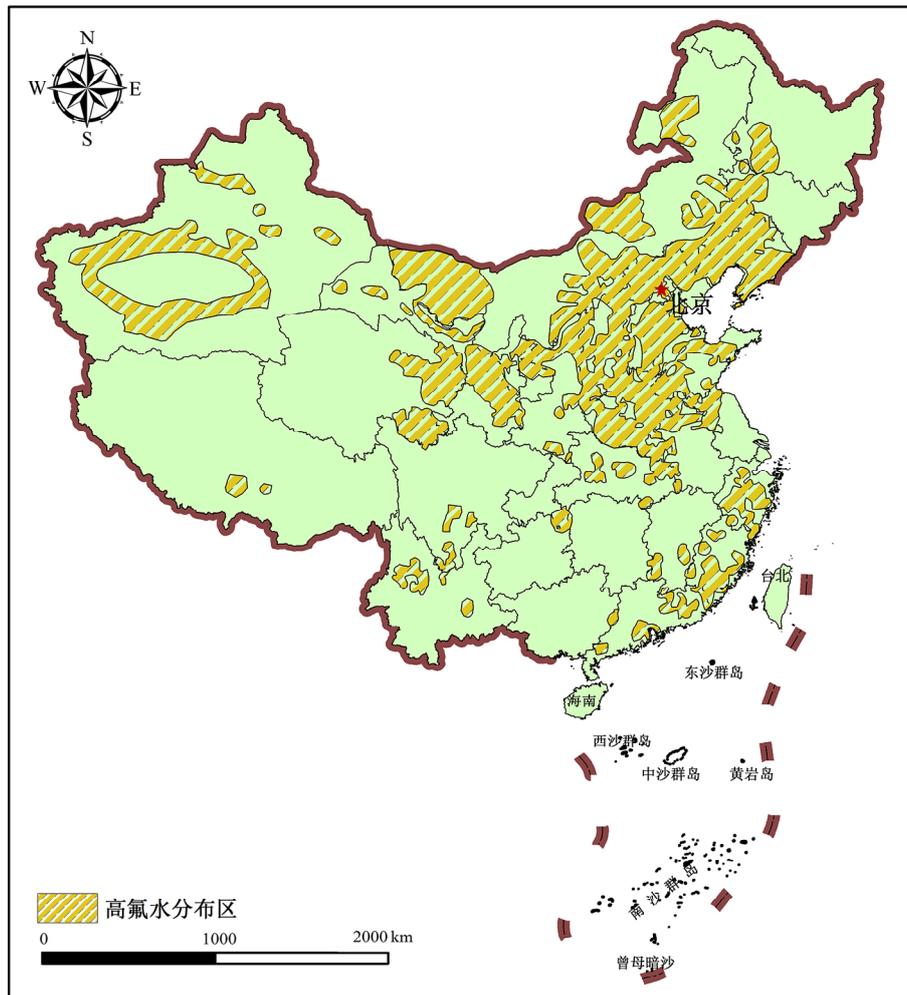


图 1 中国高氟水体分布(据[文献 36])

Fig.1 Distribution of high fluorine content water in China( from ref. [36])

村完成改水,正常使用率达到 94.1%,受益人口 6 150 万<sup>[41]</sup>。但事实上,这项措施因工程材料、质量及管理为主观因素和水文地球化学变化及工农业污染等客观因素造成区域性水体氟含量继续升高,导致局部地区氟中毒仍在持续<sup>[42]</sup>。

### 1.3 土壤氟污染

土壤中的氟主要来自于成土母质,氟含量高低受土壤类型、pH 等理化性质等因素影响<sup>[43]</sup>。而导致区域土壤污染、氟含量过高的行为有 3 个:(1) 氟地球化学异常;(2) 工业氟干、湿沉降;(3) 农业活动。大量研究证实,在不同国家、区域通过不同行为表现出的土壤氟异常状况,会引起区域性氟污染或氟中毒(表 1)。人类活动(工业氟干、湿沉降和农业活动)会将大量氟化物输入土壤,是造成区域土壤氟污染的重要原因。

土壤环境可能引起污染,其富集量未必高于氟地球化学异常长期性结果。根据评价关系(表 2)可认为杨成等<sup>[51]</sup>检测凯里地区电解铝厂、砖厂、玻璃厂、火电厂和水泥厂周围土壤(氟含量依次为 284.48、290.43、322.44、276.83 和 253.85 mg/kg)属于正常状况;潘自平等<sup>[52]</sup>研究表明,贵阳中心区域表层土和深层土中氟含量较高(均值分别是 1 143 mg/kg、1 438 mg/kg),空间分布极不均匀,局部污染区域的成因是氟地球化学异常引起;且有研究表明<sup>[53-54]</sup>,我国土壤总氟均值为 478 mg/kg,在氟中毒区域土壤总氟均值却高达 800 mg/kg,明显高于世界土壤氟背景值(200 mg/kg),说明氟地球化学异常可能是我国氟中毒地区土壤氟较高的主要原因。因此,除工业和农业污染土壤外,我国氟中毒区土壤也存在较高生态和健康风险,改善土壤氟污染状况是当前亟需解决的环境问题。

(但是,因其环境因素的不确定性,人为氟介入前亟需解决的环境问题。http://www.cnki.net)

表1 不同行为引起的区域氟污染或氟中毒

Table 1 Regional fluorine pollution or fluorosis caused by different behaviors

引起土壤氟异常行为	环境现象	代表区域	环境影响
氟地球化学异常	在燃煤型氟中毒区的拌煤黏土的氟含量(1 900~6 103 mg/kg) 远高于煤中氟含量,由摄食和呼吸引起的人体氟暴露现象	江西萍乡市 <sup>[29]</sup> ;贵州省织金、威宁县等 <sup>[44-46]</sup> ;云南镇雄县 <sup>[25]</sup>	地方性氟中毒
工业氟干、湿沉降	冶金、化工、陶瓷、砖瓦及水泥等行业含氟废气排放和开矿含氟粉尘沉降会使得氟吸附于植物和积淀于土壤,进而造成氟污染	中国包头制钢厂 <sup>[8,18]</sup> 、巴西里奥格兰 <sup>[10]</sup> 和突尼斯磷肥厂 <sup>[47]</sup> 周围环境	区域氟污染或氟中毒
农业活动	磷肥使用:若磷肥平均氟含量为1 wt%,每年至少有2.3 Mt的氟输入到农业土壤;若向土壤施加10.2 Mt单过磷酸钙及4.79 Mt磷酸二铵肥料,则将有128 000 t氟释放入土壤,严重威胁农业土壤质量 农药使用:某些含氟农药(三氟甲氟隆、杀铃脲及氟啶菌酯等)喷施在农作物后,其残留物在土壤中分解引起氟污染 灌溉:含氟污水灌溉的绿洲土壤氟含量远高于未污染土壤	印度 <sup>[48]</sup> 、中国西北部分绿洲 <sup>[49]</sup> 及新西兰牧场 <sup>[50]</sup> 等	区域氟污染或氟中毒

表2 土壤状况与土壤氟含量之间的关系

Table 2 Relationship between soil condition and soil fluorine content

土壤酸碱性	评价标准	土壤氟含量( $C_i$ ) 范围/(mg/kg)	土壤状况
酸性土	采用中国氟中毒区土壤总氟平均值 800 mg/kg <sup>[54]</sup> 和世界土壤氟背景值的平均值 200 mg/kg <sup>[53]</sup> 作为评价依据	< 200	土壤缺氟,引发龋齿
		200~800	土壤正常
		> 800	引起土壤氟污染,将导致人体氟中毒
碱性土	采用中国氟中毒区水溶性氟平均值 2.5 mg/kg <sup>[54]</sup> 和世界为污染土壤表层水溶氟平均值 0.5 mg/kg <sup>[53]</sup> 作为评价依据	< 0.50	土壤缺氟,引发龋齿
		0.50~2.50	土壤正常
		>2.50	引起土壤氟污染,将导致人体氟中毒

## 2 全氟化合物(PFCs) 污染

全氟化合物(PFCs)作为一种新型环境污染物广泛存在于自然环境中,因会被带电基团活化其疏水性和疏油性基团后而具有表面活性剂的性质,在过去的60多年里被广泛应用于工业制造和生活消费等各个领域,是20世纪最重要的化工产品之一<sup>[55]</sup>。PFCs 烷烃基团中所有C-H键上的H会被F取代而形成具有持久性、生物富集性和生物毒性的新型污染物<sup>[56-58]</sup>。其污染来源问题,可归为PFCs 化工产品在生产和使用过程中所排出“三废”<sup>[57]</sup>。

许静等<sup>[59]</sup>检测了湖北某化工企业周围水体PCFs浓度介于4.70~40.22 μg/L,而土壤中PCFs浓度介于58.22~2 075.60 ng/g,在水体和土壤中已产生不同程度污染。汪磊等<sup>[60]</sup>、陈舒<sup>[61]</sup>、刘琰等<sup>[56]</sup>和Naile等<sup>[62]</sup>确定PFCs在污水处理厂水体、湖泊和沿海地区沉积物的污染状况和证实PFCs对生物体产生不同程度的中毒现象。2001年,Giesy

等<sup>[63]</sup>研究表明环境中PFCs分布具有全球性,且因大气和海洋运输作用,极地地区野生动物体内能检测出低浓度PFCs;2010年,Butt等<sup>[64]</sup>发现极地地区高级消费者对PFCs具有生物累积性。

PFCs会随化工企业的废气排出,通过干、湿沉降积淀于土壤,由淋溶作用渗入地表水系统,对植物根系产生高度胁迫作用,植物叶片对部分气态PFCs及其颗粒物有较强富集能力,会对农作物造成污染,最终通过食物链对人体产生健康威胁<sup>[56,65]</sup>。曹莹等<sup>[66]</sup>对环境介质和生物体中的全氟辛酸磺酸(PFOS)及全氟辛酸(PFOA)的污染水平进行了研究,表明PFCs在大气、水体、土壤和植物依次或相互传递后,产生环境负效应而使人体健康受到威胁。

2009年5月9日,联合国环境规划署将全氟辛磺酸(PFOS)及其盐类和全氟辛基磺酰氟(POSF)列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》<sup>[67]</sup>;2014年我国环保部联合十一部委下发“全氟辛基磺酸及其盐类”等10种持久性有机化合物禁止生产、流通、使用和进出口的公告。近十几年来,PFCs

作为一种新型污染物引起全球环境及健康领域专家学者的广泛关注, 并对它已有一些新的认识和了解, 但它在环境介质中的迁移转化及富集规律、食物和人体暴露限值等系统研究存在不足, 有待深入研究。

### 3 污染源及迁移途径

#### 3.1 自然来源

Young 等<sup>[68]</sup>、Mohapatra 等<sup>[69]</sup>、Thapa 等<sup>[70]</sup>、何锦等<sup>[35]</sup>和 Li 等<sup>[71]</sup>分别对斯里兰卡中北部、印度 Son Bhadra 地区、孟加拉德瓦卡河流域、中国内蒙古赤峰盆地和山西运城地区高氟地下水的水文地球化学进行了研究, 研究结果显示地层中角闪石、辉石、片麻岩、黑云母、花岗岩、蒸发岩、黑云母、钠长石和氟磷灰石及含氟矿物基岩等水解溶蚀释放的氟化物对地下水高氟做出了重大贡献。不同类型岩石中氟含量往往不尽相同(表 3), 往往决定着不同区域氟背景值差异性。自然条件下, 岩石或含氟矿物可经地下水-岩作用、火山运动和基岩风化等共同作用将氟释放于水体、大气和土壤中, 结合区域氟地球化学异常形成氟中毒病区。由此可见, 高氟岩石及矿物是区域氟污染或氟中毒的最终来源。

表 3 不同类型岩石中的氟含量

Table 3 Fluorine contents in different types of rock

岩石名称	氟含量 (mg/kg)		样品个数	文献
	平均值	范围		
辉长石	390	—	5	
花岗岩	1 322	520~4 500	14	[72]
流纹岩	645	260~1 080	8	
玄武岩、变质砂岩	886	—	—	[35]
凝灰岩	—	>1000	—	
绿片岩、黑色片岩和石英片	—	200~300	—	
绿泥石、角闪石和云母 mumumu 母片	—	1 100~1 600	—	
石灰岩	220	—	98	[73]
白云岩	260	110~400	14	
碳酸岩	330	—	—	
砂岩和杂岩	200	10~1 100	50	
页岩	940	10~7 600	82	

注: “—”表示占缺数据。

#### 3.2 人为来源

钢铁、制铝、化学、磷肥和氟塑料生产、硅酸盐工业的陶瓷、氟化工、砖瓦等行业制造过程会释放大量的氟对周围环境造成影响<sup>[10, 74]</sup>, 这类行业或工厂成为环境中的无机氟污染的直接来源。而对于 PFCs 污染源而言, 既指在 PFCs 前体物生产和使用

过程中、含氟聚合物的生产和处理中及日常消费品及工业产品应用中各形态 PFCs 的释放。这两类氟化物的提炼、加工和成品制造的工厂或企业可视为污染点源, 借助于自然环境条件(地势、气候和水文等)向周围环境呈环状“辐射”, 进而直接或间接影响环境质量和损伤人体健康, 成为了环境氟污染的直接来源。

#### 3.3 氟化物污染和转移途径

在环境中氟化物污染和转移途径基本一致(如图 2 所示), 自然源或人为源所释放的氟都是借助于环境介质、相互转化传递于人类生活环境, 最终由空气、水体和膳食累积于人体, 产生人体氟暴露现象。

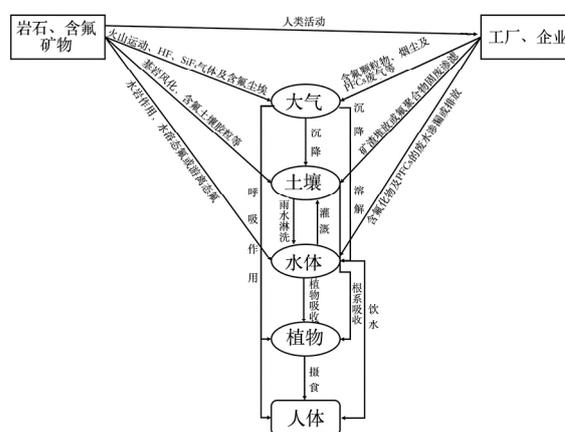


图 2 环境中氟迁移或污染途径

Fig.2 Fluorine migration or pollution pathway in the environment

## 4 人体氟效应

### 4.1 地方性氟中毒

环境氟污染与人体健康直接相关, 借助于环境介质(水、土壤、大气)向食物链或人体直接传递。氟斑牙和氟骨症是氟对骨相器官的毒性效应的两种直观表征。氟浓度升高会抑制碱性磷酸酶活力, 从而降低多种磷酸酯水解效率, 减少骨盐原料提供, 而对釉质造成发育不良、矿化不全和骨质变脆等骨骼疾患, 并且表层釉质含氟量通常远高于深层釉质, 是氟斑牙色泽为黄褐色及黑褐色的主要原因<sup>[75]</sup>。

续岭等<sup>[76]</sup>研究认为, 人体摄氟量过高会对神经细胞结构、脂质过氧化作用、脑组织中 DNA 及蛋白质合成及活性、神经递质及受体、离子通道系统及神经细胞凋亡等中枢神经系统产生不同程度影响。

常爱民等<sup>[77]</sup>和 Duan 等<sup>[78]</sup>分别对我国燃煤型和饮水型氟中毒区儿童智力水平进行了研究,结论与邵千里等<sup>[79]</sup>一致,氟中毒患者存在某些认知功能缺损。此外,体内氟含量过多不仅会出现生殖内分泌干扰作用,其影响通常男性大于女性,还能扰乱成人下丘脑-垂体-性腺轴各层面生殖激素水平<sup>[80]</sup>。氟中毒患者血液中某些成分会发生改变,导致人体机能部分障碍。如氟中毒患者的血红蛋白(HGB)含量低于健康人;较为严重患者的红细胞会随氟含量不断累积而破裂,从而引发贫血症状;随氟含量增加血清中Cu、Zn、Se、Mn、Fe等微量元素含量趋于减少的状况,反之亦然<sup>[81]</sup>。除上述氟效应外,我国学者研究表明<sup>[5,82]</sup>,氟还会对人体原生质、酶系统、消化系统、泌尿系统、心血管系统和生殖系统等造成不同程度的损伤。

氟中毒对人体健康的影响十分复杂。氟病区的老年性白内障、人体胰岛 $\beta$ 细胞功能及听力受损都与氟的超量摄入存在很大关联<sup>[81]</sup>。为进一步研究人体氟效应的作用和机理,血骨钙蛋白(BGP)与羟脯氨酸(HYP)作为敏感氟接触高危人群的筛选指标<sup>[83]</sup>可能成为健康机体一个参考。基于此,人体氟暴露所产生效应众多,但人体氟各种效应与摄氟量吸收效率间关系研究甚少。

#### 4.2 全氟化合物(PFCs)与人体健康

PFCs通过空气、灰尘、饮用水和膳食进入人体后,会在体内长期蓄积,并破坏部分器官、组织等正常活动、扰乱细胞功能,对人体健康造成巨大威胁。鉴于此,国内外专家、学者对环境PFCs污染而引起的人体效应进行深入研究,并取得大量成果。Florentin等<sup>[84]</sup>和Zhang等<sup>[85]</sup>分别通过体外和体内研究表明,PFCs的暴露和蓄积会对人体肝脏细胞有致毒作用;而暴露于PFCs环境中的产前孕妇会对其子代健康产生一定影响<sup>[86]</sup>。此外,另有研究表明,PFCs对人体免疫系统、内分泌系统、生殖系统及血细胞产生毒性效应,同时,对潜伏期乳腺肿瘤及慢性肾脏疾病都具有一定促进作用<sup>[87]</sup>。因此,PFCs对人体健康存在巨大威胁,亟需做好污染环境阻断和治理来减少PFCs暴露剂量以保持健康状态。

### 5 存在问题与对策建议

综上所述,国内外专家学者关于环境氟染状况及对人体产生的效应研究取得了诸多成果。但是,

仍然存在以下问题:

(1) 饮水型氟污染区因“改水降氟”工程材料、质量及管理等因素和人文地球化学变化及工业污染等客观因素导致局部地区氟中毒仍在持续;我国氟中毒区土壤仍存在较高生态和健康风险,并且燃煤型氟中毒氟的释放机理存在一定争议。

(2) 随着工艺改革,涉氟工厂、企业氟化物排放总量明显下降,但在其“辐射”范围内,无组织排放的可溶性和不溶性氟沉降、累积后直接影响周围环境(大气、水、土壤和植物),周边人群健康水平仍然存在威胁;新型污染物—PFCs—在环境介质中的迁移转化及富集规律、食物和人体暴露限值等方面有待深入研究。

(3) 氟中毒区人体氟暴露已产生众多效应,但关于各种人体氟效应反馈的摄氟剂量关系尚不明确,尤其在人体靶器官对氟的有效吸收及阈值方面。

结合当前存在问题,对氟病区氟污染、人类活动氟污染和氟与人体健康关系三个方面提出如下建议:

#### ① 氟中毒区的氟污染

对饮水型氟病区,加强“改水降氟”工程运行状况监督管理,继续推进健康教育工作,提高群众对改水工程接受程度,最终保证人群饮用水中的低氟水平;对燃煤型氟病区,可模拟煤炭燃烧过程中存在的多种可控因素对氟释放量的贡献率进行比较,而进一步确定氟释放机理,可建立靶器官细胞体外吸收模型进行深入研究摄食和呼吸途径进入人体内的氟的吸收效率;另外,针对于氟中毒区土壤修复局限性,深入研究不同植物吸收、富集土壤氟的具体生物化学机制具有重要价值。

#### ② 人类活动氟污染

氟化物或PFCs污染引起的污染表征差异较大,防治措施投入具有不准确性。与氟地球化学异常引起的污染相比,人为氟污染时间较为短暂、污染水平持续增加。因此,开展不同环境下氟污染指示物研究,便于及时监测环境污染等级和认识环境健康水平,进而对人体健康产生预防作用。人类活动经常暴露在PFCs环境中,并在人体产生多种健康问题,但目前在各行业、不同环境中PFCs污染防治标准及措施等条列规定甚少。因此,需进一步升级PFCs污染检测方法和技术,为相关部门提供全面、准确的监测数据,对PFCs污染防治标准及相关

条例的制定和完善提供理论支撑。

### ③氟与人体健康关系

环境不同,氟化物或PFCs的生物有效性和毒性阈值不同,在人体产生的病态表征亦不同。要认

识人体自身健康水平,准确反映某环境中氟化物或PFCs在人体暴露量和判断所产生毒性的阈值高低水平,需进一步对污染环境健康风险进行评价及构建一种健康模型评估环境氟化物与人体间的关系。

## 参 考 文 献

- [1] 黎秉铭,黎莉,江成忠. 地方性氟中毒环境地球化学病因的探讨[J]. 中国环境科学, 1995, 15(1): 72-75.
- [2] Ferreira E F, Vargas A M, Castilho L S, et al. Factors associated to endemic dental fluorosis in Brazilian rural communities[J]. International Journal of Environmental Research & Public Health, 2010, 7(8): 3115-3128.
- [3] Chauhan C P S, Chauhan P, Dayal B. Boron and fluorine hazards in under ground water of semiarid tract of India[J]. Agrochimic, 1988, 32(2-3): 199-204.
- [4] 焦有,杨占平,付庆,等. 氟的危害及控制[J]. 生态学杂志, 2000, 19(5): 67-70.
- [5] 戴国钧. 地方性氟中毒[M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1985: 201-207.
- [6] 陈志. 我国地方性氟中毒的分布状况[J]. 中国公共卫生, 1997, 13(3): 7-8.
- [7] 国家卫生健康委员会. 2018年中国卫生与计划生育事业发展统计公报[EB/OL]. [http://news.cnr.cn/native/gd/20190524/t20190524\\_524625088.shtml](http://news.cnr.cn/native/gd/20190524/t20190524_524625088.shtml), 2019-05-24/2019-05-29.
- [8] 郭书海,高鹏,吴波,等. 我国重点氟污染行业排放清单与土壤氟浓度估算[J]. 应用生态学报, 2019, 30(1): 1-9.
- [9] International Aluminium Institute. Primary Aluminium Production [EB/OL]. <http://www.world-aluminium.org/statistics/>, 2019-05-20/2019-06-11.
- [10] Fuge R. Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry[J]. Applied Geochemistry, 2019, 100: 393-406.
- [11] Judith H R, Eduardo D W, María L P, et al. Fluoride biomonitoring around a large aluminium smelter using foliage from different tree species[J]. CLEAN-Soil, Air, Water, 2012, 40(12): 1315-1319.
- [12] 吴卫红,谢正苗,徐建民,等. 土壤中的氟与砖瓦清洁生产[J]. 环境与开发, 1999, 14(2): 18-20.
- [13] Giuliana B, Alberto F, Carlo P. Fluorine compounds in gaseous emissions from industrial sources: The case of ceramic industries[J]. Advances in Fluorine Science, 2006, 1: 225-249.
- [14] 涂成龙,何令令,崔丽峰,等. 氟的环境地球化学行为及其对生态环境的影响[J]. 应用生态学报, 2019, 30(1): 21-29.
- [15] 张西林,曾光明,蒋益民,等. 电解铝厂周边土壤和农作物氟污染评[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(1): 157-160.
- [16] 段敏,马往校,孙新涛,等. 西安市10种蔬菜中氟污染状况分析评价[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(15): 6267-6269.
- [17] 张俊福. 大通地区大气氟化物对小麦和油菜的污染危害[J]. 青海环境, 2000, 10(1): 37-38.
- [18] 郑宝山. 地方性氟中毒及工业氟污染研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [19] 张利君,文良波,拉毛鹏措,等. 青海省海晏县七四牧场绵羊慢性氟中毒调查及发病原因分析[J]. 青海畜牧兽医杂志, 2016, 46(4): 49-50.
- [20] Arnesen A K M. Fluoride solubility in dust emission from an aluminum smelter[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26(6): 1564-1570.
- [21] 陈淑群. 工业氟污染[J]. 四川环境, 1989, 8(4): 45-45.
- [22] Uwe K, Clare D, Jasmin H. Developmental and post-eruptive defects in molar enamel of free-ranging eastern grey kangaroos (Macropus giganteus) exposed to high environmental levels of fluoride[J]. Plos One, 2016, 11: 1-27.
- [23] Finkelman R B, Belkin H E, Zheng B. Health impacts of domestic coal use in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1999, 96(7): 3427-3431.
- [24] 刘文冬,李金娟,郭兴强,等. 贵州省贫困农村氟污染现状及贡献源分析[J]. 地球与环境, 2013, 41(2): 138-142.
- [25] 刘永林,雒昆利,李玲. 云南昭通燃煤型氟病区厨房和烤房空气中氟和SO<sub>2</sub>污染特征[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2015, 32(6): 134-139.
- [26] 梁超轲,李文华,马凤. 煤烟型氟中毒地区室内空气氟卫生标准的研究[J]. 中国公共卫生学报, 1992(6): 325-327.
- [27] 郑宝山,吴代赦,王滨滨,等. 导致燃煤型氟中毒流行的主要地球化学过程[J]. 中华地方病学杂志, 2005, 24(4): 468-471.
- [28] 雒昆利,李玲,张混溪,等. 云南、贵州燃煤型氟中毒重病区人群摄氟途径及氟斑牙患病情况[J]. 卫生研究, 2011, 40(4): 474-477.
- [29] 李志宏,刘玮,熊小玲,等. 江西省燃煤污染型氟中毒病区氟化物来源调查分析[J]. 中华疾病控制杂志, 2013, 17(9): 800-802.
- [30] Fuhong R, Shuqin J. Distribution and formation of high-fluorine groundwater in China[J]. Environmental Geology & Water Sciences, 1988, 12(1): 3-10.
- [31] Edmunds W M, Smedley P L. Fluoride in natural waters[M]. Springer: Essentials of medical geology, 2013: 311-336.
- [32] 王加丽,曹峻岭. 关于土耳其高氟水问题的调查[J]. 国外医学医学地理分册, 2009, 30(2): 77-79.
- [33] Shaji E, Bindu Viju J, et al. High fluoride in groundwater of palghat district, Kerala[J]. Current Science, 2007, 92(2): 240-245.
- [34] Fantong W Y, Satake H, Ayonghe S N, et al. Geochemical provenance and spatial distribution of fluoride in groundwater of Mayo Tsanaga River

- basin, far north region, cameroon: Implications for incidence of fluorosis and optimal consumption dose [J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2010, 32( 2): 147-163.
- [35] 何锦, 范基姣, 张福存, 等. 我国北方典型地区高氟水分布特征及形成机理[J]. *中国人口·资源与环境*, 2010, 20( 5): 181-185.
- [36] 中华人民共和国地方病与环境图集编纂委员会. 中华人民共和国地方病与环境图集[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [37] 范基姣, 佟元清, 李金英, 等. 我国高氟水形成特点的主要影响因子及降氟方法[J]. *安全与环境工程*, 2008, 15( 1): 14-16.
- [38] Mondal D, Gupta S. Fluoride hydrogeochemistry in alluvial aquifer: An implication to chemical weathering and ion-exchange phenomena [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73( 7): 3537-3554.
- [39] Aldo J K, Revocatus L M, Hans C K, et al. Fluoride variations in rivers on the slopes of mount meru in Tanzania [J]. *Journal of Chemistry*, 2018: 1-18.
- [40] Ali S, Thakur S K, Sarkar A, et al. Worldwide contamination of water by fluoride [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2016, 14( 3): 291-315.
- [41] 高彦辉. 现阶段我国饮水型地方性氟中毒防治工作所面临的困难及对策[J]. *中华地方病学杂志*, 2018, 37( 1): 4-6.
- [42] 马坤, 熊传龙, 陶勇. 我国改水降氟工程水氟超标原因分析[J]. *中华地方病学杂志*, 2012, 31( 4): 470-472.
- [43] 杨冬冬. 山东省典型地区氟和碘元素的地球化学特征[D]. 北京: 中国地质大学, 2017
- [44] 吴代赦, 郑宝山, 王爱民. 贵州省燃煤型氟中毒地区的氟源新认识[J]. *中华地方病学杂志*, 2004, 23( 2): 135-137.
- [45] 代世峰, 任德胎, 马施民. 黔西地方流行病—氟中毒起因新解[J]. *地质论评*, 2005, 51( 1): 42-45.
- [46] 吴代赦, 王爱民, 郑宝山, 等. 黔西北部分地区燃煤型氟中毒流行现状调查[J]. *中华地方病学杂志*, 2004, 23( 5): 454-456.
- [47] Mezghani I, Elloumi N, Abdallah F B, et al. Fluoride accumulation by vegetation in the vicinity of a phosphate fertilizer plant in Tunisia [J]. *Fluoride*, 2005, 38( 1): 69-75.
- [48] Ramteke L P, Sahayam A C, Ghosh A, et al. Study of fluoride content in some commercial phosphate fertilizers [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2018, 210: 149-155.
- [49] Li Y, Wang S, Prete D, et al. Accumulation and interaction of fluoride and cadmium in the soil-wheat plant system from the wastewater irrigated soil of an oasis region in northwest China [J]. *Science of The Total Environment*, 2017, 595: 344-351.
- [50] Cronin S J, Manoharan V, Hedley M J, et al. Fluoride: A review of its fate, bioavailability, and risks of fluorosis in grazed-pasture systems in New Zealand [J]. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 2000, 43( 3): 295-321.
- [51] 杨成, 罗绪强, 王娅, 等. 大气污染影响下凯里植物、土壤氟含量特征[J]. *中国农学通报*, 2012, 28( 19): 76-79.
- [52] 潘自平, 刘新红, 孟伟, 等. 贵阳中心区土壤氟的地球化学特征及其环境质量评价[J]. *环境科学研究*, 2018, 31( 1): 87-94.
- [53] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [54] 李静, 谢正苗, 徐建明, 等. 我国氟的土壤健康质量指标及评价方法的初步探讨[J]. *浙江大学学报( 农业与生命科学版)*, 2005, 31( 5): 593-597.
- [55] 孔祥云, 王华, 陈虹, 等. 全氟化合物的环境污染与毒性研究[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38( 6p): 5-9.
- [56] 刘琰, 江秋枫, 韩梅, 等. 红枫湖流域表层沉积物中全氟化合物的污染特征[J]. *环境科学研究*, 2015, 28( 4): 517-523.
- [57] 李飞, 沈春花, 赵志领. 全氟化合物检测、污染、来源及迁移研究现状[J]. *山东理工大学学报( 自然科学版)*, 2011, 25( 4): 30-35.
- [58] 宋彦敏, 周连宁, 郝文龙, 等. 全氟化合物的污染现状及国内外研究进展[J]. *环境工程*, 2017( 10): 87-91.
- [59] 许静, 翦敏林, 蔡印莹, 等. 生产企业及周边环境中全氟化合物的污染特征[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12( 3): 496-505.
- [60] 汪磊, 张彰, 张宪忠, 等. 污水处理厂中全氟化合物的污染研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31( 7): 1363-1368.
- [61] 陈舒. 中国东部地区典型全氟化合物污染地理分布特征及来源辨析[D]. 北京: 中国地质科学院, 2016.
- [62] Naile J E, Khim J S, Wang T, et al. Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158( 5): 1237-1244.
- [63] Giesy J P, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35( 7): 1339-1342.
- [64] Butt C M, Berger U, Bossi R, et al. Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408( 15): 2936-2965.
- [65] 周萌. 不同碳链长度全氟化合物在水—土壤—植物间的迁移[D]. 天津: 南开大学, 2013.
- [66] 曹莹, 张亚辉, 雷昌文, 等. 环境中全氟化合物污染状况及生态毒性评估[J]. *环境与健康杂志*, 2012, 29( 6): 561-567.
- [67] Department of the Environment and Energy of the Australian. Stockholm convention on persistent organic pollutants ( POPs ), treaty making process for nine new POPs [EB/OL]. <http://www.environment.gov.au/protection/chemicals-management/pops>, 2011-02/2019-03-24.
- [68] Young S M, Pitawala A, Ishiga H. Factors controlling fluoride contents of groundwater in north-central and northwestern Sri Lanka [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 63( 6): 1333-1342.
- [69] Mohapatra M, Anand S, Mishra B K, et al. Review of fluoride removal from drinking water [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 91( 4): 667-770.
- [70] Thapa R, Gupta S, Gupta A, et al. Geochemical and geostatistical appraisal of fluoride contamination: An insight into the Quaternary aquifer [J].

- Science of The Total Environment ,2018 ,640-641: 406-418.
- [71] Li C , Gao X , Wang Y. Hydrogeochemistry of high-fluoride groundwater at Yuncheng Basin , northern China [J]. Science of The Total Environment ,2015 ,508: 155-165.
- [72] 刘英俊. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社 ,1984.
- [73] 陈国阶. 环境中的氟 [M]. 北京: 科学出版社 ,1990.
- [74] Yadav N , Rani K , Yadav S S , et al. Soil and Water Pollution with Fluoride , Geochemistry , Food Safety Issues and Reclamation-A Review [J]. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences ,2018 ,7( 5) : 1147-1162.
- [75] 吴廉, 黄永红. 氟斑牙的病理改变及发病机制 [J]. 湖北预防医学杂志 ,2003 ,14( 6) : 41-42.
- [76] 续岭, 谢明祥. 慢性氟中毒对中枢神经系统的影响 [J]. 中国实用神经疾病杂志 ,2013 ,16( 4) : 86-96
- [77] 常爱民, 石瑛, 孙慧清, 等. 燃煤污染型氟中毒孕妇对新生儿体格发育与智力发育的影响分析 [J]. 中国地方病防治杂志 ,2017 ,32( 8) : 872-873.
- [78] Duan Q , Jiao J , Chen X , et al. Association between water fluoride and the level of children's intelligence: A dose-response meta-analysis [J]. Public Health ,2018 ,154: 87-97.
- [79] 邵千里, 王亚南, 李良文, 等. 慢性氟中毒患者认知功能缺损的初步研究 [J]. 中国地方病学杂志 ,2003 ,22( 4) : 336-338.
- [80] 郝鹏飞, 马晓英, 程学敏, 等. 氟对暴露人群下丘脑-垂体-性腺轴激素水平的影响 [J]. 卫生研究 ,2010 ,39( 1) : 53-55.
- [81] 李大海. 慢性氟中毒致血液生理生化指标的影响及其机制的探讨 [D]. 金华市: 浙江师范大学 ,2010.
- [82] 关志忠. 燃煤污染型地方性氟中毒 [M]. 北京: 人民卫生出版社 ,2015: 150-208.
- [83] 陈媛, 熊传龙, 张琦, 等. 氟中毒暴露途径及健康效应研究进展 [J]. 环境与健康杂志 ,2016 ,33( 1) : 84-87.
- [84] Florentin A , Deblonde T , Diguio N , et al. Impacts of two perfluorinated compounds ( PFOS and PFOA ) on human hepatoma cells: Cytotoxicity but no genotoxicity [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health ,2011 ,214( 6) : 493-499.
- [85] Zhang L , Ren X M , Guo L H. Structure-based investigation on the interaction of perfluorinated compounds with human liver fatty acid binding protein [J]. Environmental Science & Technology ,2013 ,47( 19) : 11293-11301.
- [86] 田友平, 梁红. 妊娠期全氟化合物暴露水平及对子代健康影响 [J]. 中国公共卫生 ,2018 ,34( 3) : 458-462.
- [87] 杨帆, 施致雄. 全氟辛烷磺酸和全氟辛酸的人群暴露水平和毒性研究进展 [J]. 环境与健康杂志 ,2014 ,31( 8) : 730-734.

## Fluorine Pollution in the Environment and Human Fluoride Effect

HE Lingling<sup>1,2</sup> , HE Shouyang<sup>1</sup> , CHEN Zhuoyu<sup>2</sup> , SUN Ya<sup>3</sup> , TU Chenglong<sup>3</sup>

( 1. Key Laboratory of Laboratory of Karst Environment and Geohazard , Ministry of Land and Resource , Guizhou University , Guiyang 550025 , China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China; 3. Key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control , Ministry of Education , Guizhou Medical University , Guiyang New region 550025 , China)

**Abstract:** Fluoride , which has the double threshold effect , is an essential trace element of human. The long-term exposure to the fluoride-contaminated environment may cause continuous ingestion of fluoride into the human body , eventually cause fluorosis and other fluoride effects. This paper described the current pollution status of fluoride and perfluorinated compounds ( PFCs ) in environmental media like atmosphere , water and soil , briefly described the natural sources of the fluorine pollution and their transfer pathways , reviewed effects of fluoride and PFCs in the human body , summarized problems of drinking water type , coal-burning type and industrial type fluorine pollutions , and discussed fluoride effects to human. This paper also put forward some suggestions and strategies regarding fluorine pollution area , man-made fluorine pollution as well as the relationship between fluorine pollution and human health.

**Key words:** fluorine pollution; fluorosis; fluorine geochemistry; PFCs