

## **Янин Е.П. Угольный флюороз в Китае (причины и особенности распространения) // Экологическая экспертиза, 2011, № 5, с. 95–109.**

Фтор широко распространен в биосфере и относится к химическим элементам, формирующим интерзональные биогеохимические провинции и эндемии (гипо- и гиперфторозы), не имеющие связи с какой-либо определенной почвенно-климатической зоной и встречающиеся в различных регионах. Особенно хорошо известны хронические эффекты у человека и животных, проявляющиеся при низких (кариес зубов и остеопороз) и при высоких (флюороз зубов и костей) уровнях воздействия фтора [1, 7, 11]. В условиях техногенного загрязнения окружающей среды фтором создается опасность повышенного поступления его в организм человека, что может приводить к развитию различных заболеваний, в том числе флюороза [10]. В частности, во многих районах Китая широкое распространение получил флюороз, обусловленный воздействием фтора, загрязняющего жилую среду и пищевые продукты в результате сжигания каменного угля в бытовых условиях в открытых жаровнях и печах. В настоящее время угольный флюороз является одной из наиболее серьезных геогигиенических проблем в КНР.

### **Фтор в углях**

В углях фтор (из-за токсичности для живых организмов и негативного воздействия на аппаратуру) считается вредным элементом. Условный порог «токсичности» фтора в товарных углях и продуктах их обогащения определяется в 500 мг/кг [6]; некоторые исследователи снижают его до 200 мг/кг [30]. С геохимической точки зрения, фтор является умеренно углефильным элементом; его средние содержания в бурых и каменных углях оцениваются в  $90 \pm 7$  и  $82 \pm 6$  мг/кг соответственно [9]. По данным [39], концентрации фтора в мировых углях варьируются от 20 до 500 мг/кг (среднее – 80 мг/кг). В углях США (исследовано 7376 образцов) среднее арифметическое содержание фтора оценивается в  $98 \pm 160$  мг/кг, среднее геометрическое – в  $35 \pm 15$  мг/кг [18]. В углях Австралии среднее арифметическое содержания фтора оценивается в 117 мг/кг, среднее геометрическое – в 90 мг/кг (при колебаниях от 15 до 458 мг/кг) [22].

Согласно [8, 9], в углях возможно присутствие не менее трех форм фтора: фосфатной (доминирует в высокофосфористых углях), силикатной (высокозольные угли) и органической (обычные угли с умеренной зольностью). Существуют угли, заметно и даже чрезвычайно обогащенные фтором. Обычно это либо высокозольные угли и углистые сланцы, либо высокофосфористые угли, причем эти признаки нередко сочетаются [8, 9]. В России повышенными концентрациями фтора (500–5400 мг/кг) отличаются некоторые товарные угли Кузнецкого бассейна, Бурятии, Читинской области, Приморского края [6]. В некоторых углях США максимальные концентрации фтора достигают 4000 мг/кг [18]. Фтороносные угли описаны в Греции, Канаде, а также в Китае.

Так, авторы [42] исследовали 305 образцов углей, отобранных на основных угольных шахтах, расположенных в разных районах Китая (рис 1). Определение фтора в пробах

углей осуществлялось методом пирогидролита, описанного в [21]. Установлено, что содержания этого элемента в углях изменялись от 25 до 1230 мг/кг, среднее геометрическое содержание составило 136 мг/кг, среднее арифметическое – 167 мг/кг (табл. 1). Наибольшие средние содержания установлены для суббитуминозного и битуминозного типов угля, хотя экстремальные концентрации наблюдались в антраците (до 1230 мг/кг). В целом содержания фтора в углях Китая заметно превышали его концентрации в астурийском, канадском и австралийском углях (табл. 2).

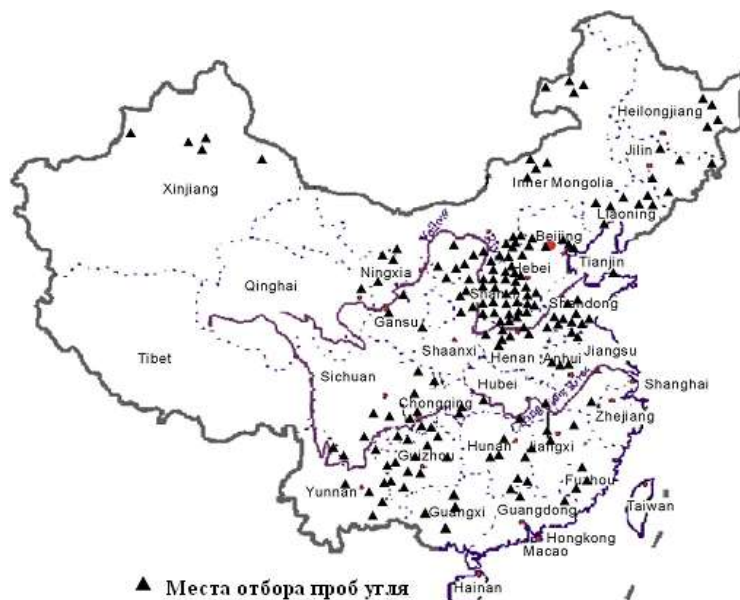


Рис. 1. Схема опробования углей на основных угольных шахтах Китая[41].

Таблица 1. Фтор в антраците, суббитуминозном и битуминозном угле, мг/кг [42]

| Тип угля        | Интервал | Среднее арифметическое | Среднее геометрическое | Стандартное отклонение | Кол-во проб |
|-----------------|----------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------|
| Суббитуминозный | 71–889   | 229                    | 184                    | 172                    | 25          |
| Битуминозный    | 30–855   | 166                    | 141                    | 111                    | 213         |
| Антрацит        | 25–1230  | 147                    | 109                    | 165                    | 67          |
| Общая выборка   | 25–1230  | 167                    | 136                    | 131                    | 305         |

Таблица 2. Фтор в углях Китая, Австралии, Канады и Испании (Астурия), мг/кг [42]\*

| Уголь                     | Интервал | Среднее арифметическое | Среднее геометрическое | Стандартное отклонение | Кол-во проб |
|---------------------------|----------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------|
| Китайский                 | 25–1230  | 167                    | 136                    | 131                    | 305         |
| 90% китайского            | 47–347   | 152                    | –                      | –                      | 305         |
| Австралийский             | 15–458   | 117                    | 90                     | 84                     | 74          |
| 90% австралийского        | 20–300   | 110                    | –                      | –                      | 74          |
| 90% канадского            | 31–580   | 154                    | –                      | –                      | 57          |
| Астурийский рядовой       | 130–582  | 343                    | 308                    | 147                    | 23          |
| 90% астурийского рядового | 137-564  | 342                    | –                      | –                      | 23          |

\* Для сравнения авторы используют данные [22], Martinez-Tarazona et al. (1994) и Godbeer et al. (1994).

В другой работе [30] приведены результаты изучения распределения фтора примерно в 300 пробах угля (разного геологического возраста), отобранных в разных **УГОЛЬНЫХ**

бассейнах Китая. Они свидетельствуют о том, что в пермско-карбонных и юрских углях Северо-Китайской равнины и северо-западного Китая, составляющих около 90% угля, добываемого и используемого в стране, содержание фтора находилось в пределах 20–300 мг/кг (чаще всего 50–100 мг/кг); в собственно пермско-карбонных углях (основной уголь Китая) – 50–300 мг/кг, в юрских углях – 20–70 мг/кг. Установлена очень высокая вариация содержания фтора в позднепермском угле юго-западного Китая (50–3000 мг/кг), который составляет только 7% товарных углей страны. Средневзвешенное содержание фтора в углях Китая оценивается авторами цитируемой работы в 82 мг/кг, что близко к глобальному кларку этого элемента в углях. Авторы цитируемой статьи приходят к заключению, что большинство китайских углей являются низкофторовыми (т. е. содержат менее 200 мг/кг).

В статье [29] авторы обобщили литературные данные о содержаниях фтора в различных (по возрасту и типу) углях Китая (табл. 3, 4). Среднюю концентрацию фтора (для всей выборки в 5603 образца) они оценили в 122 мг/кг. Наиболее высокие средние содержания установлены для позднедевонских и юрских углей (табл. 3) и для каменного угля и лигнита (табл. 4). Экстремально высокие концентрации отмечены для пермских углей и антрацита.

Таблица 3. Распределение фтора в китайских углях из различных угольных формаций, мг/кг [29]

| Геологический период                                  | Интервал | Среднее арифметическое | Кол-во образцов |
|---|----------|------------------------|-----------------|
| Каменноугольный и раннепермский (C-P <sub>1-2</sub> ) | 2–3600   | 129                    | 2800            |
| Пермский (P <sub>1-2</sub> )                          | 2–4000   | 187                    | 680             |
| Поздний триас (T <sub>3</sub> )                       | 67–123   | 83                     | 5               |
| Юрский (J <sub>1-2</sub> )                            | 10–1176  | 224                    | 102             |
| Поздний девон (D <sub>3</sub> )                       | 130–2200 | 370                    | 26              |

Таблица 4. Распределение фтора в различных типах китайских углей, мг/кг [29]

| Тип угля           | Интервал | Среднее арифметическое | Кол-во образцов |
|--------------------|----------|------------------------|-----------------|
| Каменный уголь     | 130–2200 | 370                    | 26              |
| Лигнит             | 83–1176  | 268                    | 70              |
| Битуминозный уголь | 2–3600   | 150                    | 4305            |
| Антрацит           | 13–4000  | 97                     | 202             |

По данным [36], среднее геометрическое содержание фтора в восьми китайских углях составляет 729 мг/кг (при интервале 100–3600 мг/кг), а согласно [28], в юго-западном Китае уровни фтора в углях достигают 3106 мг/кг.

Таким образом, несмотря на то, что среднее содержание фтора в углях Китая (82–136 мг/кг) незначительно отличается от существующих глобальных оценок (80–90 мг/кг), в стране известны угли с чрезвычайно высокими концентрациями этого элемента (до 1000–4000 мг/кг), существенно превышающими его «безопасные» уровни (200–500 мг/кг).

#### Использование угля в Китае и эмиссия фтора

Китай является основным мировым производителем и потребителем каменного угля, обеспечивающего 75% производящейся в стране невозобновляемой энергии и 67,7% всей потребляемой энергии (Китайская международная выставка угольной отрасли – *China Coal Expo-2008*, Пекин, 04.11.2008 – 07.11.2008). Непосредственно в качестве топлива, со-

гласно [42], используется около 84% добываемого в стране угля, по данным [31], около 70% (или 1080 млн. т). Темпы увеличения добычи и использования угля в стране чрезвычайно высоки. Так, если в 1981 г. было добыто 616,5 млн. т, то 2007 г. – 2536,7 млн. т, а потребление составило 2579,6 млн. т (41,3% мирового потребления угля) [2].

В 2008 г. угольные мощности Китая составляли 2,034 млрд. т, еще около 1,104 млрд. т мощностей находились в стадии строительства (13 крупных угольных предприятий, которые сформированы на базе уже существующих угольных районов, таких как Шэнси, Шанси, Шандун, Хенань, Юннань, Гуйчжоу, Нинся-Хуэйский автономный район и Внутренняя Монголия). В настоящее время в Китае существует три типа угольных шахт [2]: 1) крупные государственные шахты, в своем большинстве считающиеся достаточно безопасными и обеспечивающие основную часть добычи угля в стране; 2) местные шахты, средние по размеру и принадлежащие местной власти; 3) частные шахты, относительно небольшие по размеру, но со значительным объемом добычи (в 2006 г. на них было добыто более 1 млрд. т угля).

До 90% всего потребляемого в стране угля используются тепловой энергетикой, металлургией, цементной и химической промышленностью [5]. В 2009 г. Китай впервые стал страной с чистым импортом угля, количество которого составило 103 млн. т. В первой половине 2010 г. чистый импорт угля в страну увеличился вдвое и составил более 10 млн. т в месяц. Согласно официальной статистке, предприятия в Китае потребляют угля в 15 раз больше, чем в Японии, и в 8,7 раз больше, чем в США. По прогнозу Китайской национальной угольной ассоциации (*China Coal Industry Association*), в 2010 г. спрос на уголь в Китае может превысить 3 млрд. т.

В ходе сжигания угля большая часть фтора переходит в HF, а также в другие газы (SiF<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> и др.) [8, 24, 29, 32, 34]. Токсичность HF в 10–100 раз выше, чем SO<sub>2</sub>. Известно, что соответствующая очистка (обогащение) угля может снижать содержание в нем фтора на 50% [38], однако в Китае, например в 1999 г., только 9% товарного угля обогащалось с целью удаления фтора [42].

В работе [31] выполнена оценка эмиссии фтора в атмосферу при сжигании ископаемых углей в Китае. Согласно авторам цитируемой статьи, потребление угля (это, в основном, пермско-карбонный уголь Северо-Китайской равнины и северо-запада страны), сжигаемого на ТЭС и в домашних условиях, составляет порядка 800 млн. т в год. Уровни содержания фтора в указанных углях находятся в пределах 50-200 мг/кг, в среднем составляя около 100 мг/кг. Установлено, что при высокотемпературном сжигании угля в атмосферу эмитируется до 96% фтора, присутствующего в ископаемом топливе; в ходе среднетемпературного сжигания – около 78% фтора (табл. 5, 6). Общую эмиссию фтора авторы оценивают в 66398 т, что вдвое больше, чем, например, в США.

Таблица 5. Эмиссия фтора на 1 т сжигаемого на высокотемпературных ТЭС, г/т [31]

| ТЭС            | Кол-во проб | Зола, % | Фтор в угле |        |        | Фтор в летучей золе |       |       | Фтор в шлаке |       |       | F в атмосфере, г | Доля эмиссии F, % |
|----------------|-------------|---------|-------------|--------|--------|---------------------|-------|-------|--------------|-------|-------|------------------|-------------------|
|                |             |         | мин         | сред   | макс   | мин                 | сред  | макс  | мин          | сред  | макс  |                  |                   |
| <i>Baqiao</i>  | 12          | 20,01   | 51,01       | 70,03  | 98,60  | 14,26               | 19,89 | 22,19 | 8,30         | 11,12 | 15,63 | 66,23            | 94,57             |
| <i>Pucheng</i> | 9           | 22,23   | 48,13       | 85,21  | 134,30 | 11,53               | 15,90 | 19,32 | 8,21         | 12,01 | 16,21 | 81,76            | 95,95             |
| <i>Shiheng</i> | 6           | 23,12   | 50,09       | 98,91  | 129,60 | 11,10               | 14,85 | 18,01 | 12,10        | 18,13 | 22,09 | 95,40            | 96,45             |
| <i>Taiyuan</i> | 8           | 20,16   | 50,10       | 120,10 | 149,20 | 11,01               | 19,10 | 24,78 | 18,03        | 20,98 | 25,32 | 116,21           | 96,76             |
| Среднее        | –           | –       | –           | –      | –      | –                   | –     | –     | –            | –     | –     | 89,90            | 95,93             |

Таблица 6. Эмиссия фтора на 1 т сжигаемого на средне- и низкотемпературных ТЭС и в небольших водогрейных котлах, г/т [31]

| ТЭС ил устройство | Кол-во проб | Зола, % | Фтор в угле |        |        | Фтор в летучей золе |       |       | Фтор в шлаке |       |       | F в атмосфере, г | Доля эмиссии F, % |
|-------------------|-------------|---------|-------------|--------|--------|---------------------|-------|-------|--------------|-------|-------|------------------|-------------------|
|                   |             |         | мин         | сред   | макс   | мин                 | сред  | макс  | мин          | сред  | макс  |                  |                   |
| <i>Chengcheng</i> | 6           | 22,12   | 46,14       | 104,90 | 151,01 | 54,21               | 71,26 | 83,05 | 14,89        | 21,03 | 25,03 | 86,24            | 82,21             |
| <i>Wangcun</i>    | 6           | 22,05   | 51,23       | 86,18  | 104,36 | 71,32               | 77,83 | 80,13 | 12,11        | 17,98 | 21,61 | 68,27            | 79,22             |
| Котел             | 8           | 20,13   | 58,12       | 114,79 | 130,03 | –                   | –     | –     | 46,03        | 56,35 | 72,06 | 86,23            | 75,12             |
| Котел             | 7           | 20,56   | 64,98       | 94,68  | 121,21 | –                   | –     | –     | 38,26        | 52,01 | 75,05 | 69,78            | 73,70             |
| Среднее           | –           | –       | –           | –      | –      | –                   | –     | –     | –            | –     | –     | 77,63            | 77,56             |

Чрезмерная зависимость экономики Китая от угля сопровождается небывалым уровнем загрязнения окружающей среды [3, 5] и резко обостряет проблему загрязнения воздуха жилых помещений, являющейся чрезвычайно актуальной для страны [15, 33], как фтором, так и другими поллютантами. В частности, небольшие угольные бойлеры и открытые



Рис. 2. Торговля углем для бытового использования в г. Гуйян [18].

печи (жаровни), применяемые в быту, производят более 50% энергии для городского населения и 22% для сельского населения [20]. Уголь широко используется не только для отопления и приготовления пищи в сельских районах, но и в крупных городах Китая (рис. 2). Среднее потребление угля одной семьей составляет 2–3 т в год, хотя известны случаи сжигания более 0,5 т в течение 15 дней [35]. Согласно [37], главной причиной загрязнения воздуха помещений в северных районах Китая

является сжигание непосредственно в жилищах угля, в ходе которого в воздух поступают различные продукты его сгорания, в том числе соединения фтора.

Бытовое использование угля как основная причина угольного флюороза

История открытия и начального изучения угольного флюороза рассмотрена в работе [47]. Согласно авторам цитируемой статьи, в 1946 г. О. Лайт (O. Lyth), миссионер из Англии, сообщил, что в 1934 г. Л.Г. Килборн установил флюороз зубов на северо-востоке провинции Юньнань и на северо-востоке провинции Гуйчжоу. В своем сообщении О. Лайт также описал случаи типичного флюороза скелета и сообщил о высоких концентрациях фтора в двух образцах воды из деревни Шименкан (пров. Гуйчжоу). По его данным, содержание фтора в выходящих из угольной шахты воды достигало 6,9 мг/л, а в воде локального источника – 5,9 мг/л. Однако эти результаты вряд ли корректны (судя по всему, из-за аналитической ошибки), поскольку в 1970-х гг., отмечают авторы [47], было установлено, что концентрации фтора в образцах питьевой воды из этой деревни не превышали 0,3 мг/л. Спустя 30 лет после сообщения О. Лайта в провинции Гуйчжоу были проведены специальные исследования, которые показали, что локальный эндемический флюороз не связан с водным фтором, его причиной скорее является фтор, содержащийся в пищевых продуктах. В 1980 г. было впервые сообщено, что высокие уровни фтора в пище в

одном из районов (Энши) провинции Хэбэй обусловлены эмиссией этого элемента из угля, используемого для приготовления пищи и отопления помещений.

В 1980–1984 гг. исследования флюороза в разных провинциях Китая проводились Институтом геохимии Китайской АН, основные результаты которых сводятся к следующему [47]:

1. Отсутствует прямая корреляция между концентрацией фтора в пищевых продуктах и его содержанием в почвах и горных породах.

2. Фтор, эмитируемый из сжигаемых в помещении углей, адсорбируется пищевыми продуктами (рис, кукуруза и др.), которые высушиваются в отходящих дымах примитивных угольных печей.

3. Сушка и особенности хранения продуктов питания являются более значимыми для развития флюороза факторами, нежели уровни фтора в сжигаемом угле. Так, если уголь сжигался в открытом очаге и в плохо проветриваемом помещении, если основным продуктом питания людей являлось зерно, если концентрации фтора в угле составляли хотя бы несколько десятков мг/кг, то у местных жителей практически всегда наблюдались случаи развития флюороза зубов и даже костей.

4. В некоторых случаях высокие уровни содержания фтора в сжигаемом угле приводили особенно к тяжелым формам флюороза, особенно при концентрациях этого элемента более 500 мг/кг.

В последующие годы в разных районах Китая были выполнены многочисленные исследования, доказавшие, что сжигание угля для обогрева, приготовления пищи и сушки пищевых продуктов обуславливает высокие концентрации фтора в воздухе жилых помещений и загрязнение продуктов питания, что является основной причиной развития у местных жителей флюороза зубов и скелета. Было установлено, что особенно интенсивно фтор из угольного дыма сорбируется зерном (рис, кукуруза) [13]. Угольный флюороз зубов имеет значимую корреляцию ( $P < 0,01$ ) с содержанием фтора в угле [28]. По данным авторов цитируемой статьи, концентрации фтора в сжигаемых углях в 190 мг/кг уже способны вызывать развитие флюороза. Согласно [46], адсорбция фтора кукурузой при ее сушке в отходящих дымовых газах бытовых печей при содержании фтора в углях более 200 мг/кг является причиной зубного и скелетного флюороза в юго-восточном Китае.



Рис. 3. Деформация костей в результате недостаточности питания в комбинации с воздействием высоких уровней фтора от домашнего сжигания угля [17].

Фтор, эмитируемый из сжигаемых углей, в воздухе помещений связывается, как правило, с тонкими частицами, аэродинамический диаметр которых менее 2 мкм [12]. Наиболее тяжелые случаи флюороза скелета развиваются на фоне недостаточности питания (рис. 3). Было показано, что, как правило, до 97% случаев угольного флюороза связано с потреблением загрязненной фтором пищи и лишь 2% является следствием прямой ингаляции фтора, поступающего в помещения при сжигании угля [12].

Влияние угольного фтора, поступающего в воздух жилых помещений, на развитие флюороза зубов и скелета у местных жителей изучено в деревнях юго-западного Китая [40]. Установлено, что в сильно загрязненной деревне (провинция Сычуань) 3-я стадия флюороза скелета отмечалась у 43 (84%) обследованных (51 человек). В умеренно загрязненной деревне (провинция Гуйжу) эта стадия наблюдалась у 25 (51%) из 49 обследованных жителей. В незагрязненной деревне (провинция Цзянси, юго-восток Китая) флюороз не обнаружен (обследовано 47 человек).

Интересные результаты были получены китайскими авторами [28], изучившими связь между уровнем содержания фтора в сжигаемых углях и развитием флюороза зубов в юго-восточном Китае, где среднее ежегодное потребление угля на 1 семью составляет 3 т.

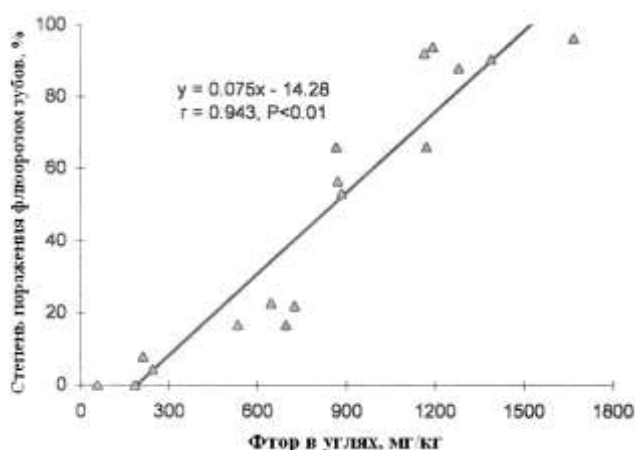


Рис. 4. Корреляция между содержанием фтора в сжигаемых углях и степенью поражения населения флюорозом зубов [28].

В течение сжигания большая часть фтора выделяется в воздух в виде HF, SiF<sub>4</sub> и др., что приводит к загрязнению воздуха жилых помещений и продуктов питания (особенно зерна и круп), хранящихся здесь. Эпидемиологические исследования показали, что чрезмерное поглощение фтора с пищей и воздухом является главной причиной угольного флюороза в регионе, причем между содержанием фтора в сжигаемых углях и степенью поражения жителей флюорозом зубов наблюдается выраженная прямая связь (рис. 4, табл. 7).

Таблица 7. Развитие флюороза зубов и уровни концентрации фтора в юго-западном Китае [28]

| Пункт наблюдения | Население, чел. | Флюороз зубов, % | Фтор в углях, мг/кг |
|------------------|-----------------|------------------|---------------------|
| <i>Libo</i>      | 171366          | 0                | 58                  |
| <i>Luodian</i>   | 293994          | 0                | 186                 |
| <i>Qianxinan</i> | 697075          | 7,80             | 212                 |
| <i>Pingtang</i>  | 267368          | 4,30             | 244                 |
| <i>Dushan</i>    | 317910          | 16,54            | 534                 |
| <i>Duyun</i>     | 463426          | 22,72            | 646                 |
| <i>Fuquan</i>    | 292720          | 16,54            | 698                 |
| <i>Wengan</i>    | 390245          | 22,00            | 725                 |
| <i>Zhenping</i>  | 53719           | 66,05            | 867                 |
| <i>Ankang</i>    | 2613914         | 56,59            | 872                 |
| <i>Langao</i>    | 148311          | 53,09            | 885                 |
| <i>Changshun</i> | 226235          | 92,20            | 1165                |
| <i>Ziyang</i>    | 285018          | 66,08            | 1172                |
| <i>Huishui</i>   | 388896          | 93,90            | 1194                |
| <i>Pingli</i>    | 201392          | 88,03            | 1282                |
| <i>Guiding</i>   | 267809          | 90,59            | 1392                |
| <i>Longli</i>    | 192436          | 96,40            | 1668                |

В провинции Шэньси (северо-запад Китая, площадь 206 тыс. км<sup>2</sup>, население 36,9 млн. человек) основным и наиболее доступным для местных жителей топливом, используемым для отопления и приготовления пищи, является дешевый уголь с высоким (до



2000 мг/кг) содержанием фтора [23]. «Угольный» фтор загрязняет воздух помещений и особенно пищу, что является причиной хронического отравления фтором и обуславливает развитие флюороза у значительной части населения (до 30–56%) всех возрастных групп. Министерством по контролю эндемических заболеваний провинции Шэньси активно проводятся мероприятия по улучшению и замене открытых очагов на закрытые (герметичные) печи, на что уже истрачено несколько миллионов долларов США.

По данным [14], в воздухе жилых помещений, где применяются открытые очаги без печных труб, концентрации фтора достигали 10,5–757 мкг/м<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub> – 0,2–122 мг/м<sup>3</sup>. Средние содержания указанных веществ многократно превышали допустимые концентрации, установленные для воздуха населенных мест. Общее суточное поступление фтора в организм жителей находилось в пределах 2,9–11,3 мг, что значительно выше нормативных показателей и, в сущности, является основным патогенетическим фактором наблюдаемого у населения флюороза зубов. Исследования, выполненные в 5 населенных пунктах одной из провинций Китая, показали, что интенсивность развития флюороза зубов у детей 8–15 лет прямо коррелировало с дозой фтора, поступившего в организм, количеством фтора, выводимого с мочой, и с величиной отношения доза/ответ [41]. Сжигание в помещениях угля с высокими содержаниями фтора (уезд Жицзин, провинция Гуйчжоу) обуславливало развитие флюороза скелета у детей (возраст 7–16 лет) [35]. Интенсивность распространения флюороза скелета у мальчиков составляла 8,4%, у девочек 6,6%. Чаще всего (60,7%) у детей наблюдался стенозирующий тип флюороза, при этом у 44,5% больных детей установлен флюороз слабой степени, у 46,7% – умеренной степени, у 9,0% – тяжелой степени.

#### Глиняный биндер как источник фтора

Достаточно давно было замечено, что даже при невысоких концентрациях фтора в сжигаемых углях у местного населения активно развивался зубной и скелетный флюороз. Оказалось, что в этих районах уголь обычно смешивают с глиной (путем изготовления топливных брикетов) с целью стабилизации и продолжительности процесса горения. Например, в юго-западном Китае миллионы людей используют в качестве топлива смесь глины и угля (топливные брикеты) [25]. Установлено, что содержание фтора в угле было заметно ниже, чем в брикетах, а реализация фтора при сжигании «чистого» угля составляло лишь 15% от эмиссии при сжигании брикетов [43]. Оказалось, что главным источником фтора является глиняный биндер, доля которого в брикете достигает обычно 15–20% и который ответственен за 75% фтора, поступающего в жилую среду при сжигании брикетов. По данным [16], использование глины в качестве биндера при изготовлении брикетов длительное время практикуется во многих районах Китая, а среднее содержание фтора в глинах составляет 903 мг/кг, что существенно выше его средних концентраций в углях.

Специальные исследования распределения фтора в глинах, применяемых в качестве биндера при изготовлении топливных брикетов, показали, что его уровни в них могут достигать 2280 мг/кг. Это первым (в начале 1990-х гг.) установил Zhou Daixing из Санитарной станции Юго-западной площади провинции Гуйчжоу [47]. Дальнейшие исследования в этом направлении позволили выдвинуть так называемую гипотезу «глиняного биндера» как основного источника фтора, загрязняющего пищевые продукты и воздух жилых помещений, поскольку уровни этого элемента в глине очень высокие и практически все-



гда превышают его концентрации в углях в несколько раз. Например, в одном образце глины содержание фтора достигало 16400 мг/кг. В другом исследовании уровни фтора в угле, в глине и в глиняном биндере составляли 108, 6100 и 810 мг/кг соответственно [46]. Многие исследователи пришли к выводу, что в большинстве случаев главным источником поступления фтора в пищу и воздух жилых помещений является именно глина, используемая при изготовлении брикетов. Естественно, что бывают исключения, особенно при использовании сланцевых (очень высокозольных) фторовых углей. Тем не менее в условиях теплого и влажного климата в юго-западном Китае фтор, высвобождающийся из пород при выветривании, интенсивно адсорбируется глиной, которая используется в качестве биндера при изготовлении топливных брикетов во многих флюорозных районах страны. Например, в провинции Гуйчжоу, где расположено более 29% поселений Китая с флюорозом и проживают 56% больных флюорозом, основной причиной возникновения флюороза является бытовое сжигание угля (в открытых очагах) [47]. Среднее содержание фтора в 616 образцах угля из этой провинции составляет 115,5 мг/кг, причем флюороз обнаруживался у жителей этой провинции даже при локальной концентрации фтора в углях в 15 мг/кг. Уровни фтора в питьевой воде были также очень низкими. Основным источником фтора, как правило, являлась именно глина, применяемая как биндер.

В работе [27] приводятся результаты изучения темпов реализации фтора из угля и глины (в ходе их сжигания) при различном содержании элемента, а также из брикетов, используемых в жилых помещениях г. Чжаотун в провинции Юньнань (юго-западный Китай). Образцы угля были отобраны из двух угольных слоев формации Лонгтан (позднепермская эпоха). Эксперименты проводились при температуре сжигания 900<sup>0</sup>С. Установлено, что в процессе сжигания темпы реализации фтора (от общего его количества) из угля составляют более 95%, из глины – более 99%, из смеси (брикетов) – от 56,44 до 96,64% (в среднем 76,68%) (табл. 8–10). Автор цитируемой работы приходит к обоснованному выводу, что глина, используемая в качестве связующего при изготовлении брикетов (из пылевидного угля), является одним из важнейших источников загрязнения жилых помещений и продуктов питания фтором в г. Чжаотуне. При содержании фтора в угле менее 80 мг/кг количество реализуемого элемента из глины (в которой его уровни превышают 530 мг/кг) составляет более 50% общего фтора, выделяющегося при сжигании брикетов. Количество реализуемого фтора из глины (в которой его уровни превышают 1000 мг/кг) составляет более 70% общего фтора, выделяемого при сжигании.

Таблица 8. Темпы реализации фтора из угля, используемого в жилых домах г. Чжаотун [27]

| Тип угля | F в угле, мг/кг | Зола, % | F в угольном шлаке, мг/кг | Количество выделяющегося F, мг/кг | Темпы реализации фтора, % |
|----------|-----------------|---------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| Слой 5   | 59,02           | 16,51   | 16,590                    | 56,28                             | 95,36                     |
| Слой 6   | 52,46           | 12,97   | 19,740                    | 49,90                             | 95,12                     |
| Среднее  | 55,74           | 14,74   | 18,165                    | 53,09                             | 95,24                     |

Таблица 9. Темпы реализации фтора из глины, используемой в качестве биндера, г. Чжаотун [27]

| Тип глины                | F в глине, мг/кг | Зола, % | F в глиняном шлаке, мг/кг | Количество выделяющегося F, мг/кг | Темпы реализации F, % |
|--------------------------|------------------|---------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| С низким содержанием F   | 633,60           | 87,69   | 6,79                      | 627,65                            | 99,06                 |
| Со средним содержанием F | 922,33           | 86,83   | 6,42                      | 916,75                            | 99,40                 |
| С высоким содержанием F  | 2580,07          | 91,38   | 9,92                      | 2571,01                           | 99,65                 |
| Среднее                  | –                | –       | –                         | –                                 | 99,37                 |

Таблица 10. Темпы реализации фтора из смеси топливных брикетов, г. Чжаотун ( $n = 15$ ) [27]

| Показатель | F в образцах, мг/кг | F в образцах шлака, мг/кг | Зола, %    | Количество выделяемого F, мг/кг | Темпы реализации F, % |
|------------|---------------------|---------------------------|------------|---------------------------------|-----------------------|
| Минимум    | 134,37              | 20,95                     | 28,07      | 106,29                          | 56,44                 |
| Среднее    | 272,48±108,19       | 172,31±112,43             | 37,93±6,28 | 208,36±86,04                    | 76,68±10,82           |
| Максимум   | 490,35              | 433,64                    | 50,22      | 382,68                          | 96,64                 |

В зависимости от источника фтора предлагается различать три типа флюороза, вызванных сжиганием: 1) сланцевого угля, 2) глинистого угля, 3) чистого угля [47]. Двумя важнейшими общими характеристиками этих трех типов являются: а) сжигание угля в примитивных печах без дымохода и б) загрязнение фтором воздуха помещений, хранение и сушка продуктов питания (прежде всего, риса, кукурузы и т. п.) в отходящем угольном дыме. Характеристики, которые различают указанные типы флюороза, следующие:

1) Тип, обусловленный сжиганием сланцевого угля. Уровни фтора в сланцевом угле очень велики, обычно более 1000 мг/кг. Количество фтора, выделяемого из угля очень высокое и достаточное для возникновения флюороза. Этот тип флюороза развит в некоторых селах провинции Хэбэй, в возвышенных районах в южной части провинции Шаньси и в некоторых районах по добыче сланцевого угля в провинции Хунань.

2) Тип, обусловленный сжиганием топливных брикетов, в которых в качестве биндера используется глина. Среднее содержание фтора в глине достигает 1000 мг/кг, в угле – 200 мг/кг. Тем не менее первичным источником фтора является глина. Считается, что около 90% всех случаев угольного флюороза относится к этому типу.

3) Тип, который возникает при сжигании чистого угля (менее 200 мг/кг фтора). Требует своего изучения.

### Распространение угольного флюороза в Китае

Масштабы распространения флюороза (как в пространственном отношении, так и по количеству больных), обусловленного различными причинами, в Китае чрезвычайно велики [12, 17–19, 37, 45, 46 и др.]. Например, по оценкам на 1990 г. 300 млн. человек в Китае

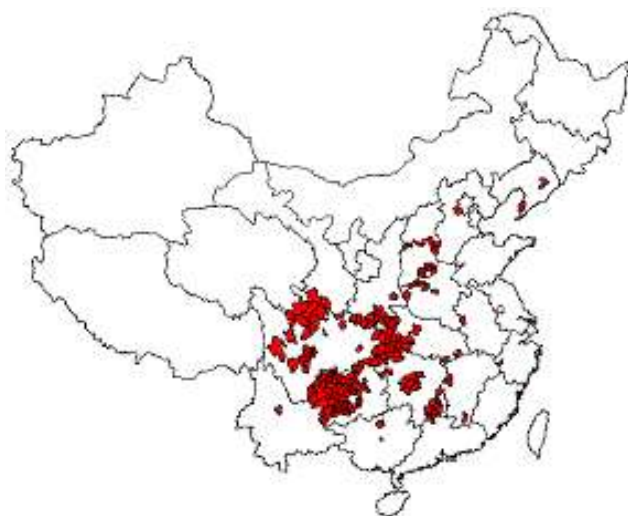


Рис. 5. Районы наиболее интенсивного распространения угольного флюороза в Китае [28].

проживали в загрязненных фтором районах, причем в 26 провинциях страны основной причиной флюороза являлись питьевые воды с повышенным и высоким содержанием фтора, в 14 провинциях – сжигание угля в домашних условиях [26].

По данным Министерства здравоохранения Китая, в 2000 г. свыше 18,15 млн. человек в стране (в 201 округе 14 провинций, автономных районов и муниципалитетов) страдали угольным флюорозом, причем у 16,67 млн. чел. был установлен флюороз зубов, у 1,46 млн. чел. – флюороз скелета (рис. 5).

При этом 158 округов (свыше 90% людей, или 15,10 млн. чел.) располагались в юго-западном Китае [28]. В 2001 г., также по данным Министерства здравоохранения Китая, в 201 округе 14 провинций, автономных районов и муниципалитетов угольным флюорозом зубов страдало 18138780 чел., флюорозом скелета 1594799 чел. [42].

Особенно широко и интенсивно флюороз проявлен в провинции Гуйчжоу. Так, по данным, относящимся к периоду с конца 1980-х – до конца 1990-х гг. в провинции Гуйчжоу и окружающих районах различными формами флюороза страдало более 10 млн. человек [44–46]. В 2001 г. в провинции Гуйчжоу насчитывалось 10484540 больных угольным флюорозом зубов и 666065 больных флюорозом скелета [43], а по данным [25], соответственно 10,5 млн. и 500 тыс. больных. К настоящему времени в провинции Гуйчжоу расположено более 29% все китайских поселений, где установлен флюороз, и проживают 56% больных флюорозом, основной причиной возникновения которого является бытовое сжигание угля (в открытых очагах) [46]. По сообщениям (апрель 2010 г.) китайских СМИ [4], угольный флюороз наблюдается в 13 провинциях, районах и городах, 199 уездах, 1354 деревнях страны, в которых проживает 33 млн. 200 тыс. человек, причем примерно у 16 млн. из них наблюдается флюороз зубов, у 2 млн. – флюороз скелета.

Наиболее эффективными средствами решения проблемы угольного флюороза является снижение эмиссии фтора, для чего необходимо: 1) сократить сжигание угля в домашних условиях, что для Китая в обозримом будущем маловероятно; 2) очищать уголь от фтора, что требует значительных материальных средств и вряд ли возможно при используемых объемах данного топлива в быту; 3) осуществить масштабные мероприятия по замене открытых жаровен и печей на современные устройства, которые в последние годы уже выполнены и продолжают осуществляться в ряде регионов страны.

## Литература

1. *Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С.* Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. – М: Медицина, 1991. – 496 с.
2. *Анисько А.* ТЭК Китая: проблемы и перспективы развития. Часть 1 // <http://www.journal-neo.com/?q=node/406>.
3. *Балашова А.А.* Особенности использования угля в Китае и возможные пути снижения негативного воздействия на окружающую // Национальные интересы: приоритеты и безопасность, 2010, № 5, с. 92–96.
4. В Китае от отравления фтором страдают более 30 миллионов человек // <http://www.epochtimes.com.ua/ru/articles/view/25/11992.html>.
5. В Китае увеличивается потребление угля и ухудшается экология // <http://www.epochtimes.ru/content/view/40439/4>.
6. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России. – М.: Недра, 1996. – 238 с.
7. *Шалина Т.И., Васильева Л.С.* Общие вопросы токсического действия фтора // Сибирский медицинский журнал, 2009, № 5, с. 5–9.
8. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 649 с.
9. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Фтор в углях. Обзор // Междисциплинарный научный и прикладной журнал «Биосфера» // <http://www.biosphere21century.ru>.

10. Янин Е.П. Фтор в окружающей среде (распространенность, поведение, техногенное загрязнение) // Экологическая экспертиза, 2007, № 4, с. 2–98.
11. Янин Е.П. Биогеохимическая роль и эколого-гигиеническое значение фтора // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2009, № 4, с. 20–108.
12. Ando M., Tadano M., Asanuma S. et al. Health effects of indoor fluoride pollution from coal burning in China // Environ. Health Perspect., 1998, v. 106, № 5, p. 239–244.
13. Belkin H.E., Robert B. Finkelman R.B., Zheng B. USGS Studies Related to Metal-rich Coal in Southwestern Guizhou Province, China // Natural Science and Public Health: Prescription for a Better Environment. April 1-3, 2003, Reston, Virginia. Conference Abstracts. U.S. Geological Survey Open-File Report 03-097, 2003, p. 6.
14. Cao Shouren // Вэйшэн яньцзю=J. Hug. Res., 1992, 21, № 2, p. 75–79.
15. Chen B.H., Hong C.J., Kan H.D. Exposures and health outcomes from outdoor air pollutants in China // Toxicology, 2004, v. 198, p. 291–300.
16. Finkelman R.B., Belkin H.E., Centeno J.A., Baoshan Z. Geological epidemiology: coal combustion in China // [www.wou.edu/las/physci/taylor/g473/med\\_geo/finkleman\\_et\\_al\\_2003.pdf](http://www.wou.edu/las/physci/taylor/g473/med_geo/finkleman_et_al_2003.pdf).
17. Finkelman R.B., Belkin H., Zheng B.S. Health impacts of domestic coal use in China // Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1999, v. 76, p. 3427–3431.
18. Finkelman R.B., Bunnell J.E. SHORT COURSE A. Health Impacts of Coal: Should We Be Concerned? - U.S. Geological Survey Reston, Virginia 20192/ - The Society for Organic Petrology Arlington, VA September 21, 2003. – 57 p.
19. Finkelman R.B., Orem W., Castranova V. Health impacts of coal and coal use: possible solutions // Int. J. Coal. Geol., 2002, v. 50, p. 425–443.
20. Florig H.K. China's air pollution risks // Environ. Sci. Technol. News, 1997, 31(6), p. 274A–279A.
21. Gao G.L., Yan B., Yang L. Determination of total fluorine in coal by the combustion-hydrolysis / fluoride-ion selective electrode method // Fuel, 1984, v. 63, p. 1552–1555.
22. Godbeer W.C., Swaine D.J. Fluorine in Australian coals // Fuel, 1987, v. 66, № 6, p. 794–798.
23. Huo Y. Distribution of Fluoride Poisoning from Coal Use in Shaanxi, and Progress and Prospects of Anti-fluorosis Programs, January 14, 2005 // [http://ehs.sph.berkeley.edu/HEM/hem/China%20Stoves/Presentations/13\\_PRC\\_Huo\\_Yufu/Distribution%20of%20Fluoride%20Poisoning%20from%20Coal%20Use%20in%20Shaanxi\\_report\\_Eng.pdf](http://ehs.sph.berkeley.edu/HEM/hem/China%20Stoves/Presentations/13_PRC_Huo_Yufu/Distribution%20of%20Fluoride%20Poisoning%20from%20Coal%20Use%20in%20Shaanxi_report_Eng.pdf).
24. Jeng J.H., Hsieh C.C., Lan W.H. et al. Cytotoxicity of sodium fluoride on human oral mucosal fibroblasts and its mechanisms // Cell Biology and Toxicology, 1998, v. 14, № 6, p. 383–389.
25. Jia Hepeng Fluoride poisoning in China due to clay, not coal // Chinese Journal of Endemiology, 2005, v. 24 // <http://www.scidev.net/en/news/fluoride-poisoning-in-china-due-to-clay-not-coal.html>.
26. Li J.X., Cao S.R. Recent studies on endemic fluorosis in China // Fluoride, 1994, v. 27, p. 125–128.
27. Li. H.J. Research on Fluorine release of coal and clay used by residents in Zhaotong Fluorosis areas, Yunnan Province // J. of Coal Science & Engineering, 2010, v. 16, № 1, p. 78–81.

28. *Li Y., Wang W., Yang L., Li H.* Environmental epidemic characteristics of coalburning endemic fluorosis and the safety threshold of coal fluoride in China // *Fluoride*, 2003, v. 36, № 2, p. 106–112.
29. *Liu G., Zheng L., Qi C., Zhang Y.* Environmental geochemistry and health of fluorine in Chinese coals // *Environ. Geol.*, 2007, v. 52, p. 1307–1313.
30. *Luo K., Ren D., Xua L. et al.* Fluorine content and distribution pattern in Chinese coals // *International Journal of Coal Geology*, 2004, v. 57, p. 143– 149.
31. *Luo K.L., Xu L., Li R.B.* Fluorine emission from combustion of steam coal of north China plate and northwest China // *Chinese Sci. Bull.*, 2002, v. 47, № 16) p. 1346–1350.
32. *Notcutt G., Davies F.* Environmental accumulation of airborne fluorides in Romania // *Environmental Geochemistry and Health*, 2001, v. 23, № 1, p. 43–51.
33. Partnership for clean indoor air. Household Energy, Indoor Air Pollution and Health: Overview of Experiences and Lessons in China. Prepared by Center for Entrepreneurship in International Health and Development, School of Public Health, University of California, Berkeley. Submitted to U.S. Environmental Protection Agency. Under the USEPA – Winrock Cooperative Agreement XA-83122601-0. Coordination and Implementation Support for the Partnership for Clean Indoor Air. January 2005. – 108 p. // [www.PCIAonline.org](http://www.PCIAonline.org).
34. *Piekos R., Paslawska S.* Fluoride uptake characteristics of fly ash // *Fluoride*, 1999, v. 32, № 1, p. 14–19.
35. *Qin X., Wang S., Yu M. et al.* Child Skeletal Fluorosis from Indoor Burning of Coal in Southwestern China // *J. of Environ. and Public Health*, v. 2009, Article ID 969764, 7 pages, doi:10.1155/2009/969764 // <http://www.hindawi.com/journals/jeph/2009/969764.html>.
36. *Ren D., Zhao F., Wang Y., Yang S.* Distribution of minor and trace elements in Chinese coals // *Int. J. Coal Geol.*, 1999, v. 40, № 2-3, p. 109–118.
37. *Shiru Niu* Indoor air pollution problems in China // *Тайки осэн гаккайси=J. Jap. Soc. Air Pollut.*, 1989, 24, № 4, p. 299–300.
38. Study of Hazardous Air Pollutant Emissions from Electric Utility Steam Generating Units. US Environmental Protection Agency. – Final Report to Congress, Volume 1. February 1998.
39. *Swaine D.J.* Trace elements in coal. – London: Butterworth, 1990. – 296 p.
40. *Watanabe T., Kondo T., Asanuma S. et al.* Skeletal fluorosis from indoor burning of coal in southwestern China // *Fluoride*, 2000, v. 33, № 3, p. 135–139.
41. *Wu De-Liang, Li You-liang* // *Чжункуа юфан исюэ цзачжи = Chim. J. Prev. Med.*, 1990, 24, № 1, p. 1–5.
42. *Wu D., Zheng B., Tang X. et al.* Fluorine in Chinese coals // *Fluoride*, 2004, v. 37, № 2, p. 125–132.
43. *Wu D., Zheng B., Wang A., Yua G.* Fluoride exposure from burning coal-clay in Guizhou Province, China // *Fluoride*, 2004, v. 37, № 1, p. 20–27.
44. *Zhang Y., Cao S.R.* Coal burning induced endemic fluorosis in China // *Fluoride*, 1996, 29, № 4, p. 207–211.
45. *Zheng B.S., Ding Z.H., Huang R.G.* Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China // *Int. J. Coal. Geol.*, 1999, v. 40, p. 119–132.

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

47. *Zheng B., Wu D., Wang B. et al.* Fluorosis caused by indoor coal combustion in China: discovery and progress // *Environ. Geochem. and Health, 2007, v. 29, p. 103–108.*