

家畜慢性氟中毒与牧草氟临界范围的探讨

刘 焕 文 高 德

(内蒙古包头市环保科研所)

大量的实验研究已经表明,在工业氟污染区,从定性方面讲,家畜慢性氟中毒主要是因摄入高氟牧草所致。但从定量方面讲,家畜的尿氟、骨氟和牙氟含量在何种水平,才可导致氟中毒、家畜氟中毒发生的牧草含氟水平如何,对于这些问题,各地报道均不一致。本文选择山羊为实验动物,在氟污染区自然放牧,观察其中毒情况与牧草含氟量的关系,结合国内外有关报道,提出了家畜发生氟中毒的尿氟、骨氟和牙氟含量临界范围以及相应的牧草氟含量临界范围。

实验动物和方法

一、实验动物

1982年11月从包头市土右旗沟门公社西湾队选择山羊80只(公母各半),年龄均为半岁左右。同时测定当地环境含氟情况,结果见表1。由表1可知,该地水氟均值为

0.30ppm,草氟为11.24ppm,表土和深土水溶氟分别为3.8和4.0ppm,大气氟为0.34微克/分米²·日,根据有关报道^[1],确认该地为氟安全区。

实验前测定了40只公羊尿氟含量,其均值为2.2ppm(范围0.7—4.4),对所有实验羊手术取其肋骨,测定氟含量,均值为310ppm(范围为145—644)。尿氟和骨氟测定结果表明,均属正常生理范围。结合临床检查,牙齿洁白且排列整齐,确系健康羊。

二、实验点的选择

在包头主要氟污染源——包钢西向46公里范围内,设置四个实验点。各实验点距包钢距离分别为:杨树沟5公里、背锅窑子7公里、乌兰计12公里、白彦花46公里。

三、实验方法

80只实验羊随机分成四组,每组20只,公母各半。分别在上述四个点自然放牧。实

表1 西湾队外环境含氟情况 (ppm)

饮水氟	牧草氟(干重)	大气氟*	土壤水溶氟	
			表土	深土
$\bar{x} \pm SD$ 0.30±0.03	11.24±5.8	0.34±0.1	3.80±0.9	3.99±1.0

* 单位为 $\mu\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}$

表2 山羊牙齿氟变分级

门 齿		臼 齿	
正常	牙齿洁白平整光滑	正常	排列整齐,无异常磨损
轻度	釉质有轻微斑点或着色	轻度磨损不齐	臼齿面虽磨损不齐,但并未形成悬殊长短牙
中度	釉质有大面积白垩或明显斑点且着色程度增加		
重度	釉质疏松磨损,门齿发育不全或钙化不全且有缺损或凹陷	明显长短牙	后臼齿出现明显长短牙,或前后臼齿长短悬殊

验期间,每月采集各点饮水、土壤、大气、牧草和实验羊尿等样品测氟。实验结束时,屠宰所有实验羊,取其肋骨和臼齿(包括牙釉质和牙本质)测氟。参照有关报道^[2],对山羊门齿氟斑釉和臼齿明显长短牙进行了分级。分级标准详见表 2。各点门齿氟斑釉严重程度的比较,采用斑釉指数,计算公式如下。

$$\text{斑釉指数} = \frac{\text{轻度} \times 1 + \text{中度} \times 2 + \text{重度} \times 3}{\text{受检数}}$$

全部样品的含氟测定均选用氟电极法。

实 验 结 果

一、实验点的环境含氟情况

实验期间,每月对上述各点环境含氟现状测定一次,全年含氟均值详见表 3。从表 3 可知,四个点的饮水氟分别为 0.66、0.45、0.34 和 0.39ppm,属家畜饮用的低氟水源。据报道,美国蒙特拿州清洁区大气氟标准为 1 微克/分米²·日^[1]。本文各点大气氟浓度分别为 5.54、2.50、1.80 和 0.64 微克/分米²·日。显然前三个点已经受到氟的污染,第四个点属清洁区。由测定结果得知,四个点的牧草氟均值分别为 149.5、83.7、73.1 和 24.5

ppm。据报道,牧草含氟在 60ppm 以上的地区为禁牧区,可见前三个点为重度氟污染区。从表土和深土水溶氟的测定结果也可看出,前三个点土壤已受到不同程度的氟污染。综上所述,白彦花属清洁对照点。

二、实验羊尿氟、骨氟和牙氟含量的变化

前三个点的尿氟、骨氟和牙氟含量均明显高于第 4 个点 ($P < 0.01$),见表 4。据文献记载,尿氟在 15ppm 以上为氟中毒。前三个点山羊尿氟含量均在 31ppm 以上,而第四个点在 10ppm 以下。据报道骨氟在 1200ppm 以上为家畜氟病的诊断依据。本实验前三个点山羊骨氟均在 2000ppm 以上,而第 4 个点还不到 800ppm。

三、实验羊牙齿检查结果

前三个点的山羊均百分之百发生了门齿氟斑釉,臼齿明显长短牙的发病率分别为 73.3%、33.3% 和 27.8%,第四个点山羊牙齿发育正常,见表 5。

根据尿氟、骨氟、牙氟的测定结果和山羊牙齿氟变情况,表明前三个点的山羊均已中毒发病,第四个点山羊健康正常。

表 3 实验点外环境含氟情况

单位 (ppm)

组 别	饮 水 氟	牧草氟(干重)	大气氟*	土 壤 水 溶 氟	
				表 土	深 土
杨 树 沟	0.66±0.1	149.5±113.9	5.54±5.3	7.6±4.9	4.7±3.4
背锅窑子	0.45±0.1	83.7±72.4	2.50±1.6	7.4±2.3	6.4±1.6
乌 兰 计	0.34±0.1	73.1±55.1	1.80±1.4	5.6±1.9	6.0±2.6
白 彦 花	0.39±0.2	24.5±13.5	0.64±0.5	2.6±0.9	2.9±0.8

* 单位为 $\mu\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}$ 。注:表中数值为 $\bar{x} \pm \text{SD}$ 。

表 4 各点山羊尿氟、骨氟和牙氟含量年均值

(ppm)

组 别	尿 氟 ($\bar{x} \pm \text{SD}$)	骨 氟 ($\bar{x} \pm \text{SD}$)	牙 氟 ($\bar{x} \pm \text{SD}$)
杨 树 沟	73.35±54.51	3801±325	2161±487
背锅窑子	55.80±48.73	2613±218	1887±455
乌 兰 计	31.66±22.62	2092±208	1471±364
白 彦 花	9.72±7.47	793±113	707±99
P 值*	<0.01	<0.01	<0.01

* 前三个点与第四个点比较

表 5 各实验点山羊牙齿检查结果

		门 齿					臼 齿		
		正常	轻度	中重	重度	斑釉指数	正常	轻度磨 灭不齐	明显长 短牙
杨树沟	例 数		1	1	13			4	11
	百分率(%)		6.7	6.7	86.7			26.7	73.3
	总百分率(%)		100			2.80		100	
背锅窑子	例 数		1	3	13			11	6
	百分率(%)		5.9	17.6	76.6			64.7	35.3
	总百分率(%)		100			2.71		100	
乌兰计	例 数		1	5	12		4	9	5
	百分率(%)		5.6	27.8	66.7		22.2	50	27.8
	总百分率(%)		100			2.61	22.2	77.8	
白彦花	例 数	14	1				15		
	百分率(%)	93.3	6.7				100		
	总百分率(%)	93.3	6.7			0.07	100	0	

注：在实验期间因其它原因，实验羊死掉数只。

讨 论

一、在工业氟污染区，牧草中的氟主要来自大气中的氟化物^[5]。对四个点牧草氟含量(y)与大气氟含量(x)年均值作回归分析，得到回归方程：

$$y_{\text{草}} = 19.254 + 24.216x_{\text{气}} \quad (1)$$

检验其相关程度： $r_{\text{草-气}} = 0.985$ ，有高度正相关。从图1可以看出，牧草氟含量与大气氟浓度的变化相一致，大气氟浓度升高，牧草含氟量增加，反之则减少。

二、家畜氟病的确诊依据，各地报道不

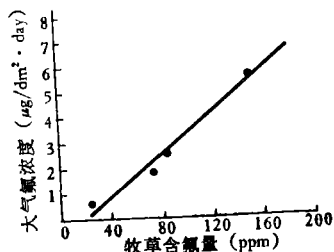


图1 牧草含氟量与大气氟浓度相关曲线
 $y = 19.254 + 24.216x \quad r = 0.385$

一。1976年甘肃省兽医研究所，对确诊氟病提出了五点依据。这五点依据基本上概括了家畜氟病的典型症状和致病因素。本文从定量描述出发，以山羊尿氟、骨氟和牙氟含量作为氟病的主要确诊依据，对四个点牧草含氟量(y)的年均值与尿氟($x_{\text{尿}}$)、骨氟($x_{\text{骨}}$)、牙氟($x_{\text{牙}}$)年均值作回归分析，得到下列回归方程：

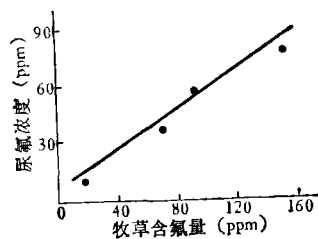


图2 牧草含氟量与尿氟浓度相关曲线
 $y = 7.634 + 1.761x \quad r = 0.952$

$$y_{\text{草}} = 7.634 + 1.761x_{\text{尿}} \quad (2)$$

$$y_{\text{草}} = 0.041x_{\text{骨}} - 12.155 \quad (3)$$

$$y_{\text{草}} = 0.076x_{\text{牙}} - 34.945 \quad (4)$$

检验其相关程度：

$r_{\text{草-尿}} = 0.952$, 相关极显著

$r_{\text{草-骨}} = 0.989$, 相关极显著

$r_{\text{草-牙}} = 0.930$, 相关显著

从图2、图3和图4可以看出,山羊尿氟、骨氟和牙氟含量随牧草氟含量的升高而增加,说明山羊慢性氟中毒与牧草氟含量呈正相关关系,即随着牧草含氟量的增加,山羊氟

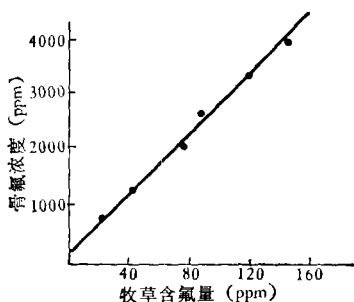


图3 牧草含氟量与骨氟浓度
 $y = 0.041x - 12.155$ $r = 0.989$

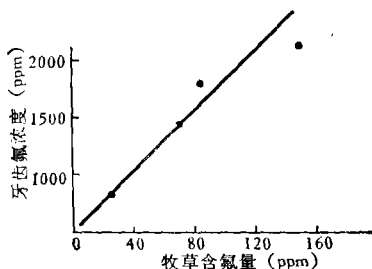


图4 牧草含氟量与牙齿氟浓度
 $y = 0.076x - 34.945$ $r = 0.930$

中毒加剧。

三、家畜尿氟、骨氟和牙氟含量的中毒界线究竟是多少? 国内外的研究报道不一。本试验结果表明,前三个点中毒羊的尿氟、骨氟和牙氟含量最低值分别为 31.66ppm、2092ppm 和 1471ppm,第四个点正常山羊的尿氟、骨氟和牙氟含量分别为 9.72ppm、793ppm 和 707ppm。上述结果表明,尿氟、骨氟和牙氟的中毒界线分别介于 9.72—31.66ppm, 793—2092ppm 和 707—1471ppm 之间。

实际上,由于家畜氟中毒不仅取决于摄氟水平和摄氟时间,而且也与家畜本身的抗氟能力、年龄以及饲养管理、污染物的形态和地形特点等因素密切相关。因此,取一个值来作为家畜氟中毒的界线是不大合适,有其局限性。我们认为,各含氟指标的中毒界线总是波动于一定范围。所以,确定一个范围,作为家畜的中毒界线是可行的,而且比较有广泛的代表性。实质上,不同年龄、不同体质的各种家畜(主要指大家畜),在不同的工业氟化物污染条件和不同的自然环境条件,以及不同的饲养管理条件下,其尿氟、骨氟和牙氟含量的中毒界线是不同的,但总是大致地波动于某一个范围。本文把这个范围称作“临界范围”。“临界范围”分上限、下限和中值,中值也可以相对地称作临界值。我们用 $\bar{x} \pm W$ 来表示“临界范围”, $\bar{x}$ 为中值, $\pm W$ 为波动范围。临界范围的上限表示在此值以上为中毒,下限表示在此值以下为安全,上限和下限之间为可发病或不发病区间。因而,我们根据本实验结果同时参考国内外有关报道,提出氟中毒家畜的尿氟、骨氟和牙氟的“临界范围”。

尿氟: 本实验第四个点正常山羊的尿氟含量为 9.72ppm,标准差为 7.47ppm,即最大波动范围为 17ppm。第三个点中毒山羊的尿氟为 31.66ppm,标准差为 22.62ppm,即最小波动范围为 9ppm。据文献记载^[4],正常尿氟含量为 2—6ppm,16—68ppm 为中毒,或者 10ppm 认为可疑,15ppm 以上为食入过多氟的指标。美国报道^[5], (1960 年)牛尿氟在 10ppm 以下为正常,尿氟长时间在 20—30ppm 的牛可视为发生了氟中毒。综合以上资料,我们确定尿氟临界范围的上限为 16ppm,下限为 10ppm,中值为 13ppm,即 $\bar{x} \pm W$ 为 13 ± 3 ppm。

骨氟: 本文第四个点正常山羊骨氟年均值为 793ppm,标准差为 113ppm,即最大波动范围为 906ppm。第三个点中毒山羊骨氟

年均值为 2092ppm, 标准差为 208 ppm, 即最小波动范围为 1884ppm. 说明骨氟临界范围至少在 906ppm 与 1884ppm 之间. 据报道, 正常骨氟含量为 400—800ppm, 至多也不超过 1000ppm, 含氟达 1000ppm 以上可以患病. 据国外报道^[5], “正常”牛骨氟一般在 100—1200ppm, 骨氟达到生理上的饱和约为 1500ppm. 甘肃省兽医研究所确定骨氟超过 1200ppm 为氟病的诊断依据. 我们通过几年的研究发现, 正常山羊骨氟可达 1300ppm 左右. 王洪忠等人也报道^[6]包头地区健康对照组山羊骨氟含量为 841—1327ppm. 综合以上资料, 我们取 1400ppm 为骨氟临界范围的上限, 1200ppm 为下限, 中值为 1300 ppm, 即 $\bar{x} \pm W$ 为 1300 ± 100 ppm.

牙氟: 美国资料报道^[5], 正常磨牙含氟为 240—625ppm. 本实验第四个点正常山羊牙氟为 707ppm, 标准差为 99ppm, 即最大波动范围为 806ppm. 第三个点中毒山羊牙氟为 1471ppm, 标准差为 364ppm, 即最小波动范围为 1107ppm. 因此我们取 1100ppm 为牙氟临界范围的上限, 800ppm 为下限, 那么临界范围 $\bar{x} \pm W$ 为 950 ± 150 ppm.

四、家畜氟中毒发生的牧草氟临界范围, 首先与家畜摄氟的时间密切相关. 如美国 Suttie 的试验结果表明^[7], 牛饲料的氟允许量为月采样年均值不超过 40ppm, 连续两个月在 60ppm, 或一个月在 80ppm. Suttie 指出, 在一年中植物氟含量有很大波动, 标准一般可以根据全年均值来定. 本文实验结果表明, 第四个点牧草氟年均值为 24.5ppm, 第三个点为 73.1ppm, 说明牧草氟临界范围在 24.5ppm 与 73ppm 之间. 把前述确定的尿氟、骨氟和牙氟的临界范围代入相应的方程 (2) (3) (4), 得到的牧草氟临界范围分别为 30.527 ± 5.283 , 41.145 ± 8.055 和 37.255 ± 11.4 . 根据上述三组数据, 我们认为牧草氟临界范围应在 25ppm—50ppm 之间.

Suttie 曾提议^[7], 每月采样年均值不超过

40ppm, 可以为全年的牧草氟安全标准. 美国华盛顿州的牧草含氟标准, 即为一年月平均 40ppm, 蒙大拿州的牧草标准是含氟为 35ppm. 甘肃省兽医研究所确定牧草氟 40ppm 为确诊家畜氟病的参考依据. 我们在 1980 年的实验结果表明^[6], 1—2 岁的健康山羊进入草氟为 30—70ppm 的污染区放牧, 在五个月内可呈现明显的氟骨症和轻度氟齿变. 综上所述, 我们认为牧草氟安全标准或中毒界线应在 30—50ppm 之间. 这与本文的实验结果和推算结果基本相符. 因此我们确定, 牧草氟临界范围的下限为 25ppm, 上限为 50ppm, 即 $\bar{x} \pm W$ 为 37.5 ± 12.5 ppm.

小 结

1. 在工业氟污染区, 牧草含氟量与大气氟浓度呈现高度正相关, 其相关方程为:

$$y_{\text{草}} = 19.254 + 24.216x \quad r_{\text{草}-\text{气}} = 0.985$$

2. 以山羊尿氟、骨氟和牙氟含量作为家畜氟中毒的指标, 检验其与牧草氟含量的相关, 得到下列关系式:

$$y_{\text{草}} = 7.634 + 1.761x_{\text{尿}} \quad \text{相关极显著}$$

$$r_{\text{草}-\text{尿}} = 0.952$$

$$y_{\text{草}} = 0.041x_{\text{骨}} - 12.155 \quad \text{相关极显著}$$

$$r_{\text{草}-\text{骨}} = 0.989$$

$$y_{\text{草}} = 0.076x_{\text{牙}} - 34.945 \quad \text{相关显著}$$

$$r_{\text{草}-\text{牙}} = 0.930$$

表明山羊慢性氟中毒与牧草含氟量呈现正相关关系, 即随着牧草氟含量的增加, 山羊慢性氟中毒加剧.

3. 根据本实验结果和国内外有关报道, 我们取一个范围来表示家畜尿氟、骨氟和牙氟含量的中毒界线. 我们把这个范围叫做“临界范围”, 用 $\bar{x} \pm W$ 表示. 尿氟的临界范围为 $13\text{ppm} \pm 3\text{ppm}$, 骨氟为 $1300\text{ppm} \pm 100\text{ppm}$, 牙氟为 $950\text{ppm} \pm 150\text{ppm}$.

4. 本文以月采样年均值计算, 确定牧草氟的临界范围为 $37.5\text{ppm} \pm 12.5\text{ppm}$.

参 考 文 献

- [1] Smith, F. A. et al., *Crit. Rev. Environ. Control*, **19**(1), (1977).
 [2] Suttie, J. W., *Journal of Air Pollution Association*, **19**(4), 239 (1969).
 [3] 刘焕文等, 兽医科技杂志, 10, 2(1982).

- [4] 黄剑秋, 内蒙古畜牧兽医(兽医专刊) 2, 1(1980).
 [5] National Research Council, *The Fluorosis Problem in Livestock Production*, Committee on Animal Nutrition, Washington, NRC Pub. 824 (1960).
 [6] 王洪忠等, 环境科学丛刊, **2**(11), 17(1981).
 [7] 中屋重直, 氟素化合物に係るワライテリア, 87—104 页, 日本科学技术情報セータ—1978.

湖南省农药厂排污河中有机磷农药 残留分布规律的研究

牛喜业 刘淑芬

(中国科学院环境化学研究所)

湖南省农药厂(以下简称农药厂)是生产有机磷农药(甲基对硫磷、敌敌畏、敌百虫)的大厂,总排污水量为 1 万米³/日。污水基本上不作处理直接排入一条约 3 公里长的污水河经湘潭市易家湾镇流入湘江。该厂从五十年代中期建厂生产有机磷农药以来,生产规模逐步扩大,是湘江主要污染源之一。本工作受湖南省城乡建设环境保护厅的委托,在湖南省环境保护研究所的大力协助下,分别对农药厂排污河水、底泥和湘江水进行采样测定。研究了农药厂排污河中有机磷农药的残留分布规律及其对湘江水质的影响;并根据厂方提供的车间与污水河日平均排水量,初步估算了有机磷农药排放量、排入湘江量和流经途中的消失量(挥发、降解),为农药厂的废水治理和湘江污染综合防治工作提供了依据。

的 F-17 型气相色谱仪;(2) 康氏电动振荡机、LXJ 64-01 型高速离心机、电热恒温水浴锅和 K-D 浓缩器等。

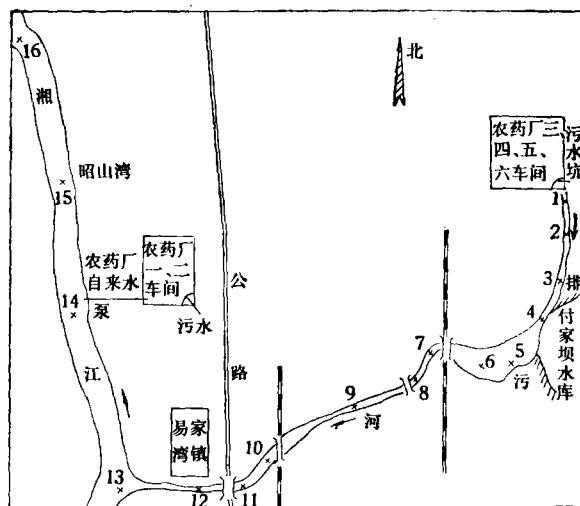


图 1 湖南省农药厂污水河取样点位置图

一、实验部分

(一) 仪器与试剂

1. 仪器: (1) 配备有 Melpar 型火焰光度检测器, 526nm 磷型滤光片和 $\phi 2.5\text{mm} \times 1\text{m}$ 玻璃, 内填 5% PEGA + 5% DC-200/chromosorb W AW、DMCS (80—100目) 色谱柱

2. 试剂: (1) 氯仿、丙酮、盐酸、氢氧化钠、无水硫酸钠均为分析纯;(2) 甲基对硫磷、敌敌畏、敌百虫均为 99%。

(二) 方法与步骤

1. 样品的采集

农药厂排污河: 根据其所处地理位置和