

# 大气氟污染对生物的危害途径

云南林学院环境保护组

在大气污染物中,氟化物的分布虽然不像二氧化硫那样广泛,但是它的生物毒性很强。据估计,氟化氢对不同种类植物的毒性比二氧化硫大 10 至 1000 倍。氟化物不但能够直接伤害生物,而且在低浓度,长时间的作用下,可以通过植物的富集作用进入食物链。因此,是一种能够在环境中积累、迁移、转化和危及生态系统的污染物。

## 一、大气中氟化物的来源

在一般情况下,大气层中是不存在氟化物的,只有火山喷发时,空气中才出现氟化氢、四氟化硅、氟化铵、氟硅酸铵、氟硅酸钠、氟硅酸钾和氟硼酸钾等一类化合物。因此,曾有人建议根据空气中气态氟化物的浓度预测活火山的爆发。

大气氟污染问题是由于工业的发展,开采和应用含氟矿石,如氟磷灰石  $[\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6]$ ,冰晶石  $(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$  和萤石  $\text{CaF}_2$  等引起的。在锻烧和熔融这些矿石时释放出大量氟化氢。有一部分氟化氢则和矿石中的二氧化硅结合为四氟化硅逸入大气。因此,炼铝和磷肥工业是主要的氟污染源。此外,用于制砖、陶瓷和水泥工业的粘土约含氟 0.02—0.3%,世界各地所产的煤约含氟 0.001—0.048%,在利用过程中都可能产生一部分氟化物,四氟化硅遇水蒸汽即水解为氟硅酸,无水氟化氢则和水蒸汽结合为氟氢酸雾,两者都很容易被植物和动物组织吸收。

除气态氟化物外,进入大气的还有固体微粒态的氟化物,主要是冰晶石、氟磷灰石、氟化钠和氟硅酸钠。这些化合物比较稳定而不易水解,它们对植物和动物的危害决定于它们的溶解度。

## 二、水和土壤的氟污染

大多数淡水河流的自然含氟量是不高的,约为 0—0.2ppm,一般都在 0.1ppm 以下。海水含氟量较高,平均 1.2—1.4ppm。因为岩层中有含氟矿物,地下水(特别是深井水)含氟在 1ppm 左右。在磷灰石和其他富氟矿藏分布区,可能高达 2—7ppm。我们发现接受含氟废水的某些容积较大的湖泊和河流含氟量有增加的趋势,可达 0.3—0.4ppm。

作为成土母质的岩石中有许多含氟矿物,所以自然土壤常含氟 20—50ppm。在重粘土中有时高达 8300ppm<sup>[1]</sup>。但是,含氟矿物一般溶解度很小,不容易被植物吸收。在氟污染源附近,由于大气中的氟化物不断被土壤直接吸收,或被降水溶解带入土壤,土壤逐渐被污染。我们的熏气试验证明,各种土壤对氟化氢均有较强的吸收能力。此外,利用含氟废水灌溉农田,也会造成污染。由废气或废水进入土壤的氟化物一般溶解度较大,较易被植物吸收。在水稻田或雨量充足的地方,这部分氟化物还可能被淋洗而进入浅层地下水。

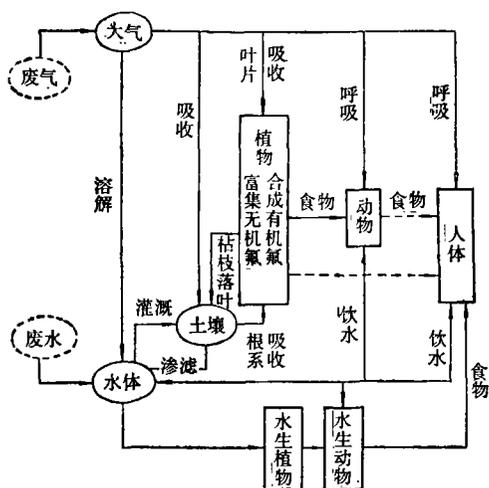
### 三、氟污染对生物的危害途径

大气、水体和土壤被氟化物污染以后,将对生物界产生复杂的影响,最初可以看到,浓度较高的含氟烟气所到之处,植物(特多是敏感植物)受到明显的伤害。二、三年后工厂近处的食草牲畜(特别是牛羊)开始发生氟中毒的各种症状,并顺着主风向逐渐蔓延。最后,人也会受到影响。据 Waldbott 调查,在意大利北部特伦多省一个炼铝厂主风方向下侧 3000 米处的村庄,1929—1938 年之间妇女和儿童的皮肤上出现了直径为 1—2 厘米的棕色斑点;同时,植物受氟化物严重伤害,牛和山羊发生氟中毒。工厂停产后,这种现象逐渐消失。1965 年工厂恢复生产,病症又开始出现<sup>[2]</sup>。

根据我们对若干个氟污染源的调查研究,在不同情况下氟污染的主要危害途径是不同的。在污染源附近,由于空气中氟化物的浓度高,人和动物有可能通过呼吸系统吸进大量氟化物而受到损害。但是,受污染空气直接危害的面积一般是比较小的。

含氟废水通过灌溉污染土壤后被植物吸收,或者进入水体后被水生生物富集。这两种可能性都是存在的,不过目前还没有发现明显的影响。含氟废水污染饮水而直接危害人畜的情况有时可能在较大的面积上出现,而且情况比较严重,但一般均局限在排污沟和尾矿坝附近。

在氟污染区出现的大面积危害实际上都属于低浓度含氟空气的间接影响。这种间接影响是通过比较复杂的途径实现的,有些方面现在还不清楚。我们将各种可能的积累、迁移和转化途径归纳为一个氟污染对生态系统影响的模式图。在这些错综复杂的相互关系中,重要的环节是植物的富集作用, Groth III 估计,饲草的富集作用最高可达二十万倍<sup>[3]</sup>。即生长在含氟 1ppb 的空气中的植物能够吸收和积累 200ppm 的含氟量。由于植物的这种富集作用,使得早已被大气稀释的氟化物重新在植物体内积聚起来,并以此为起点进入食物链,从而构成危害。在研究氟污染对生态系统的影响时,需要特别注意空气污染—植物富集—动物骨骼积累这个危害途径。



氟污染对生态系统影响模式图

因此,氟污染引起的坏死斑常分布在叶尖和叶缘。有人测定唐菖蒲叶尖的含氟量比基部高 25 至 100 倍;果树叶缘的含氟量比中脉处高 2 至 10 倍<sup>[4]</sup>。

各种植物对氟化物的敏感程度是不同的。许多敏感植物在含氟量不到 2ppb 的空气中生活几天至十几天就开始出现伤害。在野外条件下,唐菖蒲的一些品种和北美黄松在氟化氢的平均浓度为 0.77 和 0.49ppb 时两周出现症状。敏感树种白云杉、美国五针松、诺曼底冷杉、白

环节是植物的富集作用, Groth III 估计,饲草的富集作用最高可达二十万倍<sup>[3]</sup>。即生长在含氟 1ppb 的空气中的植物能够吸收和积累 200ppm 的含氟量。由于植物的这种富集作用,使得早已被大气稀释的氟化物重新在植物体内积聚起来,并以此为起点进入食物链,从而构成危害。在研究氟污染对生态系统的影响时,需要特别注意空气污染—植物富集—动物骨骼积累这个危害途径。

#### (一) 大气氟污染对植物的直接伤害

气态氟化物主要通过气孔进入叶肉组织,首先溶解在浸润细胞壁的水分中,一部分被叶肉细胞吸收,大部分则顺着维管束组织运输,在叶尖和叶缘积累。当氟化物积累到一定程度以后,组织就开始受害而出现坏死

里叶花楸和山毛榉用 1.48ppb 氟化氢熏几天就出现症状。最敏感的郁金香用 0.52ppb, 唐菖蒲用 (Picardy 品种) 0.1ppb 氟化氢熏五周就受到伤害。

据测定, 鸢尾科、百合科、松属和蔷薇属等最敏感的植物出现受害症状时, 组织含氟量在 50ppm 以下; 较敏感的植物为 50—200ppm 之间; 抗性较强的在 200ppm 以上<sup>[5]</sup>。在氟污染严重的地段, 即使是抗性较强的树种在生长季节后期因为组织含氟量增高也会受害。所以虽能存活, 但生长较差。敏感和较敏感的种类生长极度衰弱, 终于逐渐消失。因此, 大气氟污染可以改变污染源附近自然植被的组成和栽培植物的分布情况。例如, 我们在调查中发现, 磷肥厂附近云南松几乎完全绝迹, 周围农村中的柿树和君迁子逐渐消失。

## (二) 植物对氟化物的吸收、积累和转化

### 1. 植物的自然含氟量

植物含氟量的自然本底一般是比较低的。根据美国在非污染区采集几千个样品分析的结果, 未用水洗的果树叶片含氟 10—20ppm; 针叶树叶含氟 1—5ppm; 混合牧草样品初春平均 5ppm, 冬末为 32ppm<sup>[4]</sup>。Nash 认为植物的自然含氟量为 0.5—25ppm<sup>[6]</sup>。这些和我们调查所得的材料大体上是一致的。但是, 也有一些植物的自然含氟量较高。根据测定, 刚果产的茶含氟 6ppm 左右, 中国产的茶则为 37.5—390ppm; 施过磷酸盐肥料的山茶叶含氟 121 和 1370ppm<sup>[5]</sup>。我们测得油茶叶的含氟量为 1200ppm。

### 2. 植物从污染土壤中吸收氟化物的能力

Hansen 等分析了几种土壤上的苜蓿的自然含氟量, 为 15—18ppm。在土壤中加入氟化物 800ppm 时苜蓿含氟量增加不多; 加 1600ppm 时苜蓿的含氟量就显著增加, 而且产量大为降低。但是, 对非钙质的壤沙土上加氟化物 200ppm 时, 苜蓿的含氟量就增加一倍; 加 800ppm 时产量明显降低<sup>[1]</sup>。我们用红色石灰土进行的土培试验证明, 加氟 (氟化铵) 500ppm 和 1000ppm 时蚕豆根含氟 35 和 43ppm; 叶 20 和 17ppm; 种子的含氟量接近自然本底值。这可能是由于氟离子被石灰固定, 因而不容易被植物吸收。但是, 在这种条件下根系的生命活动受抑制, 特别是豆科根瘤发育极差, 整个植株生长不良。Leone 等认为, 在酸性土壤中, 氟化物可能以氟化钠、氟化钾、氟化氢等易溶的化合物存在。因此, 可以被植物的根吸收。在含氟仅几个 ppm 的酸性土壤上, 根系可以积累 1000 到 6000ppm 的氟, 叶中的含量为几百 ppm。看来土壤氟污染对植物的影响决定于许多因素, 例如土壤的 pH 值、质地、有机质含量和含钙量等, 情况是比较复杂的。应该根据具体情况进行分析研究。

### 3. 植物对大气氟化物的富集

由于叶片的强烈富集作用, 在氟污染源附近生长的植物含氟几百 ppm 是很普通的, 有的可

表 1 植物叶片吸收积累氟化物的季节变化

植物种类	叶片含氟量(ppm)		
	五 月	八 月	十 一 月
板栗	66	290	330
梨	58	170	375
桃	33	87	640
葡萄	—	184	750

以达到几千 ppm。各种植物富集氟化物的能力差别较大。例如,我们在某磷肥厂烟囱附近采集的叶片的吸收量为:桑 1750,垂柳 1575,兰桉 2350,拐枣 3950,滇杨 4100,银桦 4750ppm。而且在生长季节中表现出明显的积累过程。烟囱旁滇杨的含氟量,五月 475ppm,七月 2000ppm,十月 3700ppm。在主风向上侧 200 米果园中几个树种叶片含氟量的增长情况,见表 1:

由于单位体积占有的吸收表面较小,植物的其他器官富集氟化物的能力都不如叶片强,所以含氟量较低。例如,番茄叶的含氟量比茎多 25 倍,比果实多 100 倍;苜蓿叶的含氟量比茎多 7—8 倍。经过熏气试验的柑桔叶含氟 230ppm,枝条只有 28ppm。树叶含氟 200ppm 时,浆果为 3ppm;树叶含氟 100—300ppm 时,仁果和核果很少超过 10ppm<sup>[4]</sup>。根据我们在某磷肥厂主风向下侧 200 米的菜园中采样测定,白菜的含氟量 205ppm,南瓜 60ppm,扁豆 49ppm,茄子 42.5ppm,黄瓜 35ppm。

植物叶片由于空气污染而增加的含氟量与空气中氟化物的浓度和时间的乘积成正比。此外,许多因素可以影响植物对氟化物的吸收。如植物本身的生理状况、叶令和气孔开闭以及风速和雨量等环境因素。例如,在雨量充沛的年分,由于氟化物容易从植物体内淋洗出去,以及植物本身迅速生长的稀释作用,含氟量是比较低的。

存在于空气中的固体微粒态氟化物,主要是难溶性的物质(为氟铝酸钠),可溶性的物质(如氟化钠)比较少。Less 等用实验室发生的氟化氢和氟铝酸钠固体微粒对多年生黑麦草进行的熏气试验表明,用浓度为 1—3 微克/立方米的气态氟化氢处理时,植物的吸收能力为 100 倍;用浓度为 10—50 微克/立方米的氟铝酸钠固体微粒处理时,植物的吸收能力仅为 1.2 倍<sup>[7]</sup>。所以,植物对固体微粒态的氟化物吸收不多。

#### 4. 氟化物在植物体内转化的可能性

值得注意的是,有些自然生长的热带植物能够将土壤中吸收的氟化物转变为毒性更大的有机氟化物,主要是氟乙酸和氟柠檬酸。这些植物主要分布在澳大利亚,如 *Gastrolobium* 属和 *Oxylobium* 属;在非洲有 *Acacia georginae*、*Dichapetalum cymosum* 和 *D. toxicarium*;在南美洲有 *Palicourea macravii* 等<sup>[6]</sup>。

Lovelace 在磷肥厂附近 2 哩内采集的苜蓿和冰草样品,用纸层析检出氟乙酸 179 微克/克干重,氟柠檬酸 896 微克/克干重<sup>[9]</sup>。说明在大气污染的情况下,某些植物也能将吸收的无机氟化物转化为有机氟化物。Chen 等用氟化氢对大豆植株熏气 10 天,用纸层析法检出植物含氟乙酸约 40 微克/克干重,氟柠檬酸 140 微克/克干重<sup>[10]</sup>。但是,我们在磷肥厂附近采集大豆叶,用灰化法测定全氟量,用扩散法定无机氟量。发现两者基本一致,有机氟化物没有明显的检出。这个问题值得进一步研究。

### (三) 氟化物进入动物的途径

人和动物可以通过呼吸、饮水和食物三种途径摄入氟化物。据估计,人在含氟量为 2.5 毫克/立方米的空气中强力劳动八小时,吸入氟化物约 20—25 毫克。如果其中有四分之一被吸收,则吸收量为 5—6 毫克。这种情况可能发生在工厂近处。对于远处的农田和牧场,空气含氟量一般达不到这种直接危害的水平。大气氟污染的主要危险是经过植物富集进入食物链。

因为植物叶片富集氟化物的能力最强,所以含氟量最高。在氟污染源附近食草动物很容易患氟中毒症,往往造成严重损失。Phillips 等研究,提出了家畜每日总饲料的安全含氟水平(表 2)。其中以牛最敏感,其次是羊和猪。关于马的研究资料不多。一般认为马的敏感性在牛和羊之间。因为喂猪要用一部分粮食,而粮食的含氟量较低;同时,猪的饲养年限短,所以氟

表2 家畜每日总饲料的安全含氟水平

动物	饲料含氟量(ppm)	
	以 NaF 或其他水溶性氟化物的形态加入	以磷酸石灰石或磷酸盐矿石的形态加入
乳牛	30—50	60—100
莱牛	40—50	65—100
绵羊	70—100	100—200
猪	70—100	100—200
鸡	150—300	300—400
火鸡	300—400	—

中毒现象不像牛、马、羊那样突出。不过在空气污染严重的地方,老母猪氟中毒仍时有发生。

氟化物进入动物体内以后,主要在骨骼中积累而产生危害。牛常表现为四肢关节变粗。蹄子变形,最后卧栏不起。羊的表现是牙齿受损,参差不齐,国外称“剑齿症”,国内有些地方称“长牙病”,因为咀嚼困难逐渐消瘦死亡。由于骨骼疏松,有时发生骨折。

食草动物氟中毒的发生和空气污染引起植物含氟量增高有密切关系。据广泛调查,牧草自然含氟量为5—10ppm, Suttie 收集美国各地(无空气污染地区)107个苜蓿样品,分析结果含氟0.8—36.5ppm,平均值为3.6ppm<sup>[1]</sup>。在空气污染地区,饲料作物的含氟量均超过自然含氟量,有时并显著超过家畜饲料的安全含氟水平。饲料作物含氟量的季节变化很大,可以相差十倍之多。初夏由于植物迅速生长,进入植物体内的氟化物不断被稀释,因此含氟量较低,秋季含氟量逐渐上升,冬季达到最高值:一般在100ppm以上,最多达300ppm左右<sup>[1]</sup>。所以,在氟污染源附近,牛羊的氟中毒症发病率以冬春两季为高。

根据我们的分析资料,在某磷肥厂主风向下侧150米处的蚕豆茎叶含氟量810ppm(样品未经水洗),混合牧草样品含氟量140ppm(生长季节采集,样品经水洗);2800米处蚕豆茎叶含氟量245ppm,混合牧草7.5ppm;在上风方向2700米处,蚕豆茎叶含氟量86ppm,混合牧草2ppm。耕牛氟中毒的程度与饲料作物和牧草含氟量的高低是基本一致的。在中等污染源的主风方向下侧,牛羊的氟中毒症蔓延十余公里,大污染源的影响可以达到几十公里。应该指出,在土壤自然含氟量很高的地方,牧草和饲料作物可能因风吹尘土和雨溅泥浆而受污染,从而使牲畜发生氟中毒。这是在调查研究时应该注意的。环境的自然本底高,再加上空气污染往往造成严重的影响。

有不少研究证明,蜜蜂对氟化物高度敏感,在氟污染源附近的蜜蜂常受到很大危害。我们也观察到大气氟污染对白蜡虫有不利的影响。此外,含氟化物10—15ppm的桑叶可以使幼蚕致死。

在低浓度氟污染的水面,氟化物可能通过水生生物的富集作用进入食物链。根据我们的研究,有一个湖水的含氟量因常年接受磷肥厂的废水而逐渐升高,目前已达0.3—0.4ppm。虽然尚未超过国家规定的水质标准,但狐尾藻(*Mgriophyllum Spicatum*)的含氟量已达60—70ppm,湖中的鲫鱼骨骼含氟50—100ppm,虾200ppm以上。在排污口捕捞的虾含氟1550ppm。当地饲养的鸭因大量吃鱼虾,骨骼含氟达4515ppm。

(下转第23页)

畸指数并与不致畸的乙酰甲胺磷比较如表 7.

这一指数比 Robson 提出的化学物对母体毒作用的剂量与对胚胎致畸剂量的比值<sup>[5]</sup>更切合实用.

3、有的农药有较高的胚胎毒性,如螟铃畏 60 毫克/公斤剂量组除一只孕鼠外都没有着床胚胎.有的农药在比胚胎致死剂量小得多时已有致畸作用,N-甲基氨基硫脲属于这种情况.显然后者比前者危险得多,因为前者主要是胚胎毒性,而后者主要引起畸胎.六十年代轰动欧美医学界的反应停(thalidomide)致畸,就是主要引起畸胎而不产生胚胎毒性

表 7 几种农药的致畸指数的比较

农药名称	对雌鼠的 LD <sub>50</sub> (A)(毫克/公斤)	最小致畸剂量(B)(毫克/公斤)	致畸指数(A/B)	分级*
螟铃畏	613	12	50	致畸
咪基硫脲	3,800	33	111	强烈致畸
N-甲基氨基硫脲	681	0.1	6,810	强烈致畸
乙酰甲胺磷	825	大于162	小于5	不致畸

\* 暂订致畸指数 10 以下为不致畸, 10 以上为致畸, 100 以上为强烈致畸

的药物.

4、含有  $\text{—NH—C}\begin{matrix} \text{S} \\ || \end{matrix}$  基团的化合物有可能引起甲状腺和肝肿瘤<sup>[6]</sup>. 本文研究的三种农药都含有此基团,另外螟铃畏在大鼠体内主要代谢物之一是 4-氯邻甲苯胺,而后者在小白鼠身上能诱发血管肉瘤(haemangiosarcoma)<sup>[7]</sup>. 所以对这三种农药致癌可能性需引起注意.

5、根据本实验结果,今后合成取代硫脲类农药应先考虑其致畸作用.

#### 参 考 文 献

- [1] Teramoto, S., Pesticides Abstracts, Vol. 9, No. 9, 76: 2306, 1976.
- [2] Stula, E. F., Toxicol. Appl. Pharmacol, 41, 35, 1977.
- [3] Wilson, J. G., Environment and Birth Defects, P. 151, 1973.
- [4] 浙江医科大学农药研究组: 螟铃畏急性毒性试验 浙江化工 No. 5, 6, p. 42, 1976.
- [5] Koll, W., Viewpoints on the Study of Drug Toxicity, PP. 43—49, 1963.
- [6] Jukes, T. H., Shaffer, C. B., Science 132, 296, (1960).
- [7] Pesticide Residues in Food—Report of the 1976 Joint FAO/WHO Meeting P. 12 WHO 1977.

(上接第 12 页)

#### 参 考 文 献

- [1] Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, Fluorides, (1971).
- [2] G. L. Waldbott, et al., Proceedings of the Third International Clean Air Congress, (1973).
- [3] Edward Groth III, Environment, 7, No. 3, (1975).
- [4] Michael Treshow, Environment and Plant Response, (1970).
- [5] R. Guderian, Air Pollution, Phytotoxicity of Acidic Gases and its Significance in Air Pollution Control, (1977).
- [6] T. H. Nash, Air Pollution and Lichens, (1973).
- [7] L. N. Less and A. McGregor, Intern. J. Environ. Studies, 7, No. 2, (1975).
- [8] J. B. Mudd and T. T. Kozlowski, Responses of Plants to Air Pollution, (1975).
- [9] J. Lovelace, G. W. Miller and G. W. Wilkie, Atmospheric Environment, 2, pp. 187—190, (1968).
- [10] Julie Ye-O Cheng, Ming Ho Yu, Gene W. Miller and George W. Wilkie, Environ. Sci. and Techn. 2, No. 5, (1968).