

全国兽医毒物检验讲习班教材

环境氟污染与家畜氟病

金家志

陕西省畜牧局 印
陕西省畜牧兽医总站

1983年8月西安

目 录

一、环境氟污染与家畜氟病..... (1)

二、氟离子选择电极法在兽医学上的应用..... (7)

环境氟污染与家畜氟病

通常，一座以含氟矿石为原料的工厂投产数年后，厂区周围的家畜便出现了跛行，消瘦死亡并且顺主风向逐渐蔓延的现象。对这种情况，在1912年时曾认为是发生了骨软症，直到1932年才证明是因无机氟污染而引起的慢性中毒症，即家畜氟病。

该病可由特殊的自然环境造成，但绝大多数是由工业生产所排放的含氟废气所引起的。它见于世界许多国家如美国、英国、法国、德国、苏联、比利时、意大利、印度及澳大利亚等国。我国在内蒙古、甘肃、四川、云南、贵州、湖南、江西、河南、山东、江苏、陕西、福建等省区也多有发生。

在农业环境中，氟以化合物的形式分布于水和土壤里而空气中几乎是没有的，一般来说生物活性较低。但是，以含氟矿物象磷灰石、冰晶石、萤石、含氟铁矿石以及粘土和煤为原料的企业如磷肥、电解铝、钢铁、玻璃、陶瓷、制砖、火力发电或氟化物制造业一旦在农牧区落成投产，便在煅烧、熔融或化学处理等过程中产生大量的生物活性高的氟化物。其中大部分以气态和含氟粉尘的形式排入大气，部分经水排入水域，从而使厂区远近的农业环境遭到不同程度的污染。

暴露在污染环境里的植物由叶片气孔直接从空气中吸收并把它蓄存在叶肉组织里。通过叶吸收有人估计饲草含量可富集到是周围空气

浓度的二十万倍^①，在植物的一些组织中甚至能高达一百万倍^②。这样即使空气含氟量为 1 PPb 或不足 1 PPb 也往往使植物氟含量由通常的数 PPm 增富到 200 PPm 以上。植物也可由根从土壤里吸收一定量的氟。但土壤有 90% 以上对有机体摄取是无效的，因此吸收蓄积量有限。有人将氟（氟化钠）加到土壤里达 600 PPm 时，而牧草含氟量仅为 17—53 PPm。

当饲草中氟蓄积量达 40 PPm 时，对家畜来说连续食用时间不得超过一年；60 PPm 时不得超过二个月；80 PPm 时不得超过一个月^③。我们对一污染区牧草分析结果表明，家畜发病的地方牧草含氟量绝大多数都超过 40 PPm 最高达 280 PPm。同时也看到牧草污染越严重即越接近污染源的地方家畜发病率也越高，病症也越重。说明大量的氟进入畜体是通过牧草这一食物链的。有人估计放牧在污染牧场的乳牛摄氟量有 90% 以上是来于牧草的^④。此外，如图 1 所示氟还可以通过家畜呼吸和饮水而进入畜体，但数量很低。纵令空气含氟为 10 PPb，对肺通气量较大的马来说一天也只不过吸入 1—2 毫克的氟。这仅仅相当于几两草的含量。污染区家畜饮用水往往与人同源，含氟量很低，个别高的一般也不超过家畜饮用水含氟 5 PPm 的安全量^⑤。所以氟进入畜体的主要途径还是牧草食物链。它是造成家畜慢性氟中毒的主要因素。

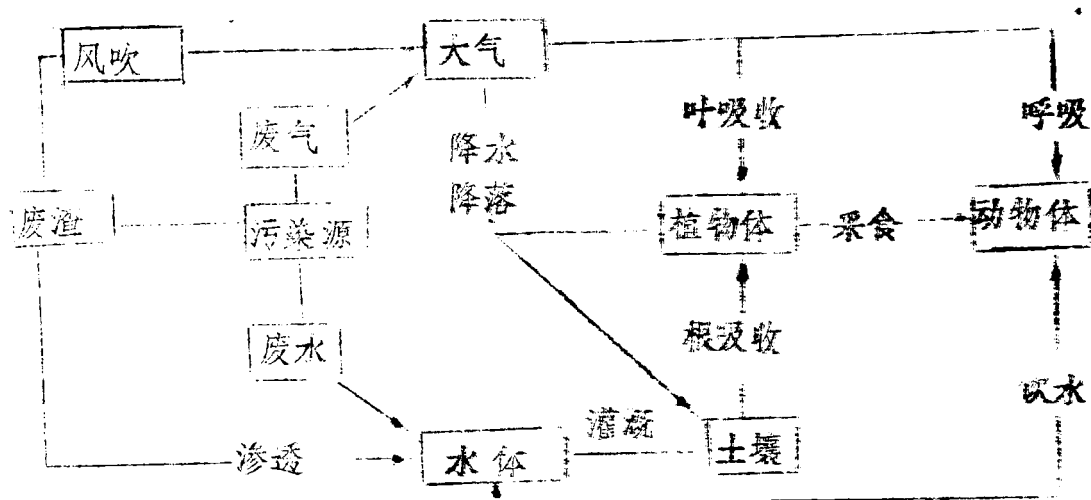


图1 镉进入畜体示意图

工业镉进入畜体的途径

家畜食入的含镉饲草在消化液的作用下，伴随营养成分的吸收，镉也就以离子状态并以扩散方式被胃肠道迅速吸收。在牛的瘤胃中，估计采食后两小时即可达到吸收高峰。由于镉以离子形式被吸收，因此镉化物本身的溶解度和分子结构以及饲料矿物成份影响机体对镉的吸收作用。例如：氯化镉和镉硅酸钠极易被吸收，氯化铝较难，镉硒酸盐则可完全随粪排出。饲料钙可增加粪中镉保留量。机体吸收的镉多蓄积存在于硬组织里，仅微量分布于软组织和体液中。镉在硬组织中有很强的蓄积性。如在骨中，蓄积量随食入量的增加而增加，随连续食入时间的延长而增高^⑤。就是在胎儿的矿化组织中也有与此相类似的组织。如有人将母猪饲喂不同剂量的含镉口粮，在出生仔猪肋骨中镉

含量随母畜的口粮氟的增加而增高^⑦。当慢性氟中毒时肋骨氟含量可由正常的400—800PPm增积到3000PPm以上。

虽正常情况下氟就存在于动物体内并为牙齿生长所必需，但长期食入过量的氟就会使家畜受到全身性的不良影响。在肝脏可使酸性磷酸酶，异柠檬酸脱氢酶，转氨酶的活性降低^⑧。引起古弗尔（KuPfer）氏细胞发生广泛的脂肪变性^⑨。在中枢神经系统可使小脑浦金野（Purkinje）氏细胞减少。在消化道可致使胃粘膜出现萎缩性炎症。氟还是影响甲状腺对碘的摄取及肾脏某些酶的活性的改变。然而，最为突出的还是对骨骼和生长中牙齿的损害。氟使骨组织代谢异常，破坏了正常的成骨作用和破骨作用，造成骨质疏松，骨体膨大，肢骨关节面缺损。临床上常表现出跛行和骨折的现象。因此，这是一种致残性损害。氟对牙齿的影响主要表现在对处于发育阶段的牙齿的损害。它阻碍牙质和牙质的矿化，造成牙齿发育不良而易磨损。临床上可看到牙齿失去正常的光泽，表面粗糙，咬面磨灭不整，高低参差，早期还可见到门齿出现黄色、浅绿、褐色乃至黑色的斑釉。由于牙齿的损伤，再加上下颌骨膨大所引起的牙齿松动而致使患畜采食和咀嚼都发生困难，严重时甚至无法进食。这样使得牲畜营养不良，瘦弱不堪，母畜因而出现空怀或落胎的现象。长期下去，终至饥饿而死。因此对牙齿的损害是致命性的。

氟对家畜的影响固然与氟的食入量，吸收程度，食用的持续时间

等因素有关，但在污染区，工厂是天天生产，含氟废气是年复一年地大量排放，一代又一代生长在这种环境中的家畜迟早都不会逃脱那种致残或致命性的危害。这是必对农牧业带来重大灾难。我国北方一钢铁企业由于铁矿石含有大量的氟，在生产不正常年代平均每天向大气排氟1.8吨。牧草分析结果表明距厂20公里以内含氟多在80 PPm以上，超过了连续食用两个月的安全限。就是距厂90多公里的地方仍达到连续食用一年的安全限（40 PPm），在污染面积一万平方公里的污染区域内，威胁着百万头牲畜的安全。在靠近厂区的两个牧业队和四个大队里，羊的发病率高达95%以上，牛马驴的发病率也有60%。就是距厂较远的一旗（县）的七十万牲畜中，发病的占70%死亡的约占13%。不仅使畜牧业产值成倍下降而且使牲畜有减群以及生态环境受到破坏的危险。仍以上面提到的那个旗来看，在三十五个八千头繁殖适龄母畜中因氟中毒造成空怀和落胎有二十万七千头。只有十五万一千头产仔，幼畜成活的只有十万四千头。繁殖成活率不到30%。照此下去就不是“风吹草低见牛羊”而是“烟吹草稀无牛羊了”。

家畜氟病目前尚无有效的防治措施。作为权宜之计建议有氟害的牧业队由定点放牧改为转场轮牧，使一年内有较长的时间脱离污染区。这样有可能减轻中毒症状和降低发病率。此外，如有条件给家畜补饲钙质和铝盐也有减缓发病的作用。根本之策就是排毒工厂治理含氟废

气。

参考文献

1. 环境科学, 1978年第四期, 8—12页

2. H. Groth, Fluoride, 7(4), 234—239(1975)

3. M. T. Prival, et al, Environment, 15(3), 25—32(1973)

4. H. D. Grunder, Fluoride, 5(2), 74—81(1972)

5. 邹康南, 兽医科学资料(内资) 1972年第三期 81—84页

6. T. W. Suttie, et al, J. Nutrition, 63, 211—244(1957)

7. D. M. Forsyth, et al, J. Nutrition, 102,

1639—1646(1972)

8. E. Begin, et al, Fluoride, 9(1) 42—46
(1976)

9. Fluoride, 11(6) 111—114(1978)

氟离子选择电极法在兽医学上的应用

家畜氟病是常见的慢性中毒症，发病率高，危害严重。为探求病因和做出诊断往往需要分析有关样品的含氟量。氟的定量方法很多，有滴定法（直接滴定，中和滴定、电位滴定、光度滴定），光度法（比浊、目视比色、分光比色、荧光及原子吸收光度分析），气相色谱法，质谱和中子活化法等。其中一种快速、简易、准确而又经济的方法是1966年^①开创的氟离子选择电极法。

该法利用电极感应膜（如氟化银单晶）在含氟溶液中能够选择性地感应氟离子，它与参比电极所形成的电极电位能被测量并符合能斯特（Nernst）方程这一特性来做为分析的基本原理。

即：

$$E = E_0 + \frac{2 \cdot 303 RT}{F} \log a_{F^-}$$

式中 E 表示测量电位

E_0 表示离子活度为1时的电位值，是与样品组成无关的常数

R 表示气体分子常数

T 表示绝对温度

F 表示法拉第常数

a_{F^-} 表示试液中氟离子的活度

$$\text{又 } a_{F^-} = f C_{F^-}$$

f 示离子活度系数，它取决于溶液的离子强度

C_{F^-} 示氟离子浓度

所以，保持试液一定的离子强度和温度则测量电位 E 与离子浓度的对数值 $\log C_{F^-}$ 成比例。这样就可以根据测量电位的大小来求出离子浓度的多少。

在实际测试中除维持一定的离子强度和温度外，由于氟电极还可以感应氢氧根离子。因而要求试液的 P_H 一定，应以 $P_H 5.2$ 为宜。又因因为电极感应的是离子氟，有碍氟离子解离的干扰如铝离子等应被隐蔽。

应指出：该法的计算基础是根据测量电位和离子浓度对数值成比例的关系，因而在精度上是很受影响的。

主要仪器及试剂

氟离子选择电极法的基本测示装置由毫伏计、氟电极、饱和氯化钾甘汞电极以及磁力加热搅拌器所组成。它的主要试剂有消除干扰离子的掩蔽剂及维持离子强度并起缓冲 P_H 的试剂，由这些组成全离子强度调整缓冲液 (TISAB)。现从实用的角度介绍一下主要的仪器和试剂。

氟离子选择电极：

根据材料和组装方式的不同以及特殊的测示需要，氟电极有多种

多样的结构。国产氟电极的基本结构如图 1 所示。从结构上看，电极的性能主要取决于氟化银单晶的质量和内参比溶液的组成。氟化银单晶膜通常厚 1—2 毫米，直径 10 毫米，电阻 2 兆欧左右，溶解度 10^{-7} M 。线性测量范围一般 $1—10^{-6} \text{ M}$ 。单晶中若掺入钠或钙离子能提高测示性能并缩短电位稳定时间。但晶体中有其它杂质或气泡、裂痕则影响氟功能，就是晶体表面的抛光程度也有影响，

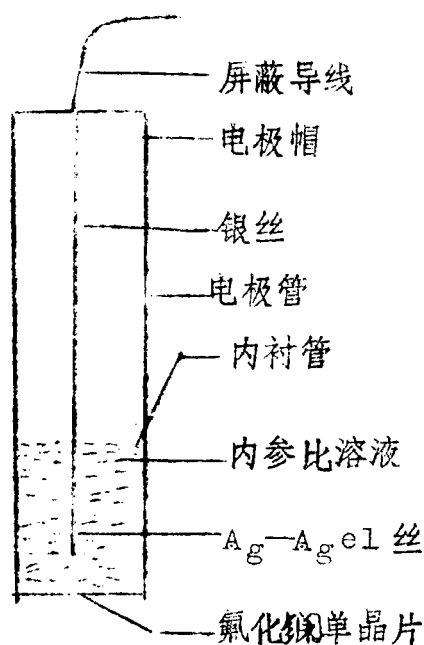


图 1 氟电极结构

抛光不良则测定范围度窄、稳定性变劣，平恒时间延长且难清洗。内参比溶液通常用 $10^{-1} \text{ M NaCl}—10^{-3} \text{ M NaF}$ 或 $10^{-1} \text{ M NaCl}—10^{-1} \text{ M NaF}$ 。前者适宜低浓度的测量且能减少温度的影响。这些也是我们在挑选电极时应该注意的问题。国内现有多家生产氟电极。其中有长沙半导体材料厂生产的 CSB—F—1 型电极，其测量下限为 $5 \times 10^{-7} \text{ M}$ ，在 $5 \times 10^{-7} \text{ M}$ 标准氟溶液中平衡时间约为 4 分钟左右。上海电光器件厂 PF—1 型及江苏泰县电分析仪器厂的 201 型氟电极有与 CSB—F—1 型相接近的性能。

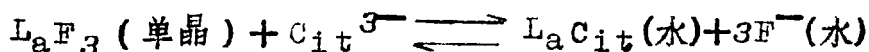
毫伏计：

毫伏计是电位值的测量仪器。在一般测量中要求仪器输入阻抗大于 10^8 欧姆，测量范围 $0 - \pm 1999$ 毫伏，能够读出 1 毫伏且稳定性要好。像这样的仪器有 PHS-2 型精密酸度计，上海 PXS-201 型离子活度计，江苏泰县 PXD-2 型通用离子计等。

为了提高测量精度最好使用能读到 0.1 毫伏的仪器，如江苏泰县 PXJ-1 型数字式离子计和 PXD-3 型数字式离子计以及美国欧林公司 701A 型数字式离子分析仪等。

掩蔽剂：

使用掩蔽剂在于消除试液中诸如 Al^{3+} ， Ca^{2+} ， Mg^{2+} ， Fe^{3+} 等离子的干扰。常用的掩蔽剂有柠檬酸钠^②，铁钛试剂（1.2-二羟基苯-3.5-二磺酸钠）^③、乙二胺四乙酸二钠（EDTA），环己烷二胺四乙酸二钠（CDTA），磺基水杨酸铵等。各掩蔽剂除单独使用外也有混合使用的，如柠檬酸-CDTA^④磺基水杨酸铵-EDTA^⑤在生物样品分析中多采用柠檬酸钠，但使用浓度不可过高，否则会产生下述反应



使固态膜内的氟游离到溶液中造成测量误差。另外，使用柠檬酸钠时如果加入 EDTA 或 CDTA 能降低掩蔽铝离子的效果。

兽医学上几种样品的测定

一、骨骼样品的测定方法

骨骼中的含氟水平常常是家畜受害程度的重要指标，也是畜群氟中毒诊断的依据之一。正常的动物骨氟量为 1200PPm（脱脂干重计），出现氟班牙时可增到 3000PPm⁽⁶⁾。骨氟分析因样品处理手段不同而有几种不同的方法。（7、8、9、10）这里介绍两种简单易行的方法。

（一）骨样浓酸热消化——氟离子选择电极法

该法用浓酸热消化的手段处理脱脂骨样，然后氟电极测示、用标准曲线计算结果。

仪器：

PHS—2 型精密酸度计

681 型加热磁力搅拌器

PF—1 型氟离子选择电极

232 型饱和氯化钾甘汞电极

微型万用粉碎机

试液：

以下试剂均为分析纯，试液用无离子水配制。

标准氟溶液：称取 105℃ 干燥 4 小时之氟化钠 0.2210 克溶于水，转移到 500 毫升容量瓶里并加水至标线，贮聚乙烯塑料瓶里备用。

该液每毫升含氟200微克。

3.0M 乙酸钠溶液：称取乙酸钠 ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 204.0克加水约450毫升，滴加冰乙酸使PH为7.0后定容到500毫升。

0.75M 柠檬酸钠溶液：称取柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 110.3克溶于250毫升水里，加60%高氯酸14.0毫升，定容到500毫升。

TRISAB：将3M 乙酸钠和0.75M 柠檬酸钠溶液等容混合。

消化用酸溶液：将33%硝酸和30%高氯酸按4：1容量比混合。

分析步骤：

1. 骨样的制备：将剔肉骨100℃干燥后用铁研钵捣成细小碎块，再用石油醚（沸程60—90℃）浸提或用脂肪抽出器脱脂，然后把这种脱脂骨用微型万用粉碎机制成骨粉（40目）。

2. 样品的消化：称取105℃恒重8小时脱脂骨粉0.200克，放入50毫升具塞比色管内，管内加消化用酸溶液2.0毫升并加塞盖紧。将该比色管液面以下部分置入沸水中，待骨样被消解后（约需2—3分钟）用自来水冷却比色管壁，然后加水至50毫升刻度处放置半小时。如此，得到样品溶液。

3. 样品溶液的测量：在50毫升烧杯中加样品溶液和TRISAB各10.0毫升及一枚用聚乙烯塑料管套封的铁芯搅拌棒（长约25毫米，

外径2—3毫米)，插入氟电极和甘汞电极。在一定温度下(25℃)并以一定的速度搅拌测定液。待酸度计(—mV档)指针稳定后读取毫伏数。

4. 制做检量线：在8克50毫升具塞比色管里各加消化用酸溶液2.0毫升及适量的标准氟溶液使定容后各管的氟含量分别为10、20、50、100、200、500、1000、2000微克。按样品溶液的测量条件和做法，浓度由低到高依次测出它们的毫伏数。

根据氟含量和电位值的对应关系，在半对数坐标纸上横轴取电位值(毫伏)对数轴取氟含量(微克)绘出标准曲线。

5. 计算：在检量线上查出样品溶液测量的电位值所对应的氟含量(微克)，再将此值除以样品干重(克)即得到干重脱脂骨以PP_m计的测量结果。

(二) 骨骼灰化样氟电极测定法

此方法是将骨样灰化，再将骨灰溶于稀酸后用电极测定。在具体做法上有两种方式，一是把骨样直接烧灰再称取一定量的骨灰测定，另一个是把脱脂骨粉精确称量后灰化。这样，前者的结果以灰重计，后者是以脱脂骨计。考虑结果表示上的一致性还是以脱脂骨计为好。所以介绍一下后一种的做法。

仪器与试剂：

马福炉