

稀土元素的环境化学研究现状及发展趋势

王 晓 蓉

(南京大学环境科学系)

近年来,由于稀土在工业、农业、国防和医药等方面的广泛应用,使稀土化合物大量进入环境。因此,稀土对生态环境的影响问题日益受到人们的关注。

我国是稀土储量最多的国家,目前已探明储量为世界总量的80%,稀土资源丰富,开发前景广阔。据报道,1984年以来,我国稀土年产量增长率在20%以上,尤其以石化和农业稀土应用发展最快。作为石油催化剂的稀土已达1500吨。农用稀土微肥由于能促进作物生长、改善品质和提高产量,因而在我国已开始大面积推广施用稀土微肥,耗用大量农用稀土。仅广东、广西及湖南三省一年飞机喷洒的稀土,其可溶态稀土元素就达十吨之多,这必然导致该地区天然水体中稀土元素的含量增加。目前农用稀土的应用还有进一步发展趋势,一些新型的稀土饵料、杀菌防腐剂和植物助长剂也不断涌现。因此,农用稀土应用无疑使很多原来在地壳中处于稳定态的稀土变成易被生物利用的可溶性稀土。稀土进入环境后的迁移、转化和归趋以及生态效应等方面研究,也将成为迫切需要认真研究和探讨的问题。

1. 稀土元素背景值或本底值

稀土元素在自然界广泛存在,地壳中总丰度为195g/t,土壤中稀土元素总量为100—200ppm。我国主要土壤类型中,稀土元素总量在108—480ppm,并且查明,不同类型土壤和不同成土母岩发育的同一类型土壤,稀土含量也各不相同。我国南方土壤中稀土元素含量比北方土壤含量高。若用pH 4.8的醋酸-醋酸钠溶液提取出的稀土含量视为对植物吸收有效的可溶态浓度,则土壤中可溶态稀土含量约为总稀土含量的10%左右。亦对某些地区土壤中各稀土元素含量进行分析,其含量一般在几百ppb至几百ppm范围中变化。

近十年来,我国已对洞庭湖水系、松花江水系以及长江水系等水体中稀土元素背景值进行了大量分析测试,已获得了水系中江水(湖、河水)和沉积物中各稀土元素背景值,为我国今后科学技术发展提供大量技术基础性数据。

2. 稀土元素在环境中的迁移、累积和归趋

由于人类使用稀土历史较短,较多的精力是放在应用上,对于稀土可能导致的环境生态效应注意不够。随着稀土农用技术的推广,稀土在农作物中吸收、分布和积累规律的研究日益受到重视。苏联早在1933年开始,就发现稀土对农作物有刺激生长、增加产量等作用,并进行大量研究。六十年代开始,东欧一些国家也进行了这方面研究。但从1974年后,却很少见到稀土农用的报导,这是由于稀土农用是很复杂的课题,它涉及到稀土土壤、微量稀土分析、稀土毒量和环境卫生等多学科的综合研究。

我国从七十年代起步开始稀土农用技术研究,并取得显著效果。同时对稀土在作物中累积进行了不少研究。大量资料表明,许多植物可从土壤中摄取稀土元素。我国亦已有报导指出:茶叶、豆类、淡水产品和粮食食品中稀土含量较高,而牛奶、鸡蛋、肉类和果类中稀土含量较低。利用放射性元素 ^{60}Y , ^{140}La , ^{141}Ce 和 ^{147}Nd 观察小麦对稀土的吸收、分布和积累,结果表明,La, Y和Nd在植物中吸收分布是根>茎>叶>穗,而Ce是根>叶>茎>穗。此外,还发现过量施用稀土反而抑制作物生长。

稀土在水生生物中的累积亦有报导,无论是对金鱼或鲤鱼的试验都表明:稀土在内脏中富集量最大,肌肉中富集量最小,并且发现鲤鱼对稀土元素富集能力的顺序为轻稀土大于中、重稀土元素。此外,稀土的开采、火力发电均可能排出大量稀土元素。据估计,若煤中铈、镨、钕含量为10ppm,欧州共同体1988年用于火力发电燃煤排放出的三个稀土元素含量约为1846吨,相当于同期进入环境中铜的量,比砷、钼的量高2—3倍,比锑、硒、钨的量高10倍以上。我国学者对天津市大气颗粒物、电厂炉灰等稀土元素进行监测,结果发现:天津市大气颗粒物中总稀土含量夏季为82—127ppm,冬季则是夏季的三倍,而且判别出冬季以煤的飞灰为主,土壤次之;夏季以土壤为主,煤飞灰次之。

3. 稀土的毒性和生态效应

国外对稀土的生物效应早在三十年代就开始,并发表了有关稀土毒性、药理和生化毒理等方面的专著,稀土元素对动物的毒性很大程度上取决于摄入途径,静脉注射毒性最高,口服毒性最小,经呼吸道摄入稀土粉尘有严重危害,同时稀土矿物所含有的放射性物质(U, Th)其危害也很大。动物急性中毒死亡高峰在48—96h,主要是肝损害,还能影响血液的凝固,降低平滑肌和心脏的收缩能力,降低血压,最后引起心脏休克等。进入体内稀土一般由尿缓慢排出,排泄过程甚至可持续数年,并已发现沉积在肺、肝、骨骼中的稀土,清除是非常缓慢的。稀土对水生生物的毒性属于低毒,不过大量稀土进入水体后,稀土本身就产生水解沉淀作用,因而对水生生物的急性中毒试验的可靠性尚有待验证。

稀土的慢性中毒及远期影响已开始引起人们的注意。如 ^{144}Ce 可引起大鼠小肠细胞染色体畸变,并影响有丝分裂,这种影响包括细胞合成DNA的量减少、微粒数目增加和抑制有丝分裂等;同时也可引起如白血病、骨肉瘤、脑垂体肿瘤等。对于稳定稀土元素是否致癌,目前尚无很多资料,不过已发现喉癌患者血浆中铈的平均浓度明显高于健康人体血浆中铈的浓度,因而有人提出铈系元素可否成为人们诊断和预测人类癌症的一种标记物。

稀土对人类健康的影响已有报导,主要表现在稀土尘肺以及由于接触稀土烟雾、粉尘引起的频繁头痛、恶心,白细胞分类有异常复,血小板、血色素有下降趋势,尿中稀土明显增加,支气管炎、上呼吸道疾病和皮肤病变的发生率增高。在稀土矿区农民,除粪便中稀土浓度高外,未发现身体异常,不过潜在危险仍不可忽视。美国1958年颁布的食物添加剂条例中,要求严格控制钷,钷及其有机化合物的毒性较强,但也有令人奇怪的现象,人们可利用稀土化合物治疗肿瘤、皮肤病等。从现有资料看,稀土元素及其化合物对人的毒性试验很少,观察时间也很短,有待进一步研究。

4. 稀土元素环境化学研究的发展趋势

我国是世界上稀土储量第一和生产量第二的国家,随着稀土在高技术及农用技术中的广泛应用,稀土矿产开采将日益增加,必将给环境带来污染,特别是农用稀土的应用把大量可溶性稀土引进环境造成的污染问题。因此,稀土特别是可溶性稀土在环境中的迁移、转化和归趋规律的研究将大大加强。随之而来对稀土在陆生生态及水生生态体系中的累积及可能危害将更加关注。

在农用稀土应用中,将深入探讨稀土用量与土壤类型、其它营养元素之间的关系,探讨混合和单一稀土对植物及水生生物等产生作用的机理。稀土饵料技术的推广,也将加强人们关注稀土对水生生物的影响,生态环境效应及稀土在水体中的迁移、累积情况和可能产生地下水污染问题。

鉴于已发现某些稀土元素毒性和累积能力各不相同,因此在研究稀土的生态效应的同时,更加注意单一稀土在环境中的生态效应及归趋规律研究,同时加强由于稀土在作物及动物中累积,并通过食物链最终危害人体健康问题的研究。

乡镇企业低水平开采引起的污染问题也需引起重视,在研究稀土元素环境化学行为及环境生态效应的同时,不可忽视稀土元素应用所带来的放射性污染及稀土废弃物再利用问题。

1991年9月15日收到。