第五、研究防治污染措施的经济效果,为制定最佳的防治污染方案提供依据.

当前我国的环境问题很多,环境污染和破坏对经济有很大的冲击力.要保证我国社会主义建设的顺利发展,实现本世纪末工农业年总产值翻两番的目标,就必须重视和加强环境经济学的研究,引导人们认识自然规律和经济规律,并按规律办事,使我国社会主义经济建设走向良性循环持续发展的轨道。马克思说:"社会化的人,联合起来的生产

者,将合理地调节他们和自然之间的物质变换,把它置于他们的共同控制之下,而不让它作为盲目的力量来统治自己;靠消耗最小的力量,在最无愧于和最适合于他们的人类本性的条件下来进行这种物质变换。"(马克思:《资本论》,第3卷,第926—927页,人民出版社,山东人民出版社重印,1975年6月)这就是环境经济学的根本任务和环境保护工作者的光荣使命。

稀土对生物的影响

丁桂树 马惠昌

(湖南桃江冶炼厂) (中国科学院环境化学研究所)

稀土金属及其化合物由于具有特殊的性能和广泛的用途而受到人们的重视,因此稀土的开发与利用,近年来有了很大的发展。伴随着稀土矿物的开采、治炼、稀土微量元素肥料在农业上的应用和含稀土的用品进入人类的生活领域,使稀土对环境影响的研究成了一个有意义的课题。 我国稀土资源丰富,占世界总储量的六分之五以上。因此,稀土的应用研究、毒性研究都是很重要的问题。国外这方面的文章不多,本文拟就稀土元素对生物的影响作一综述。

一、稀土对人体健康的影响

稀土对人体健康的影响报道甚少,它对 人体健康的危害有下述临床表现:

- 1. 在石印、碳极弧光灯生产中的工人,由 于接触含有镧的烟雾和粉尘,能引起频繁的 头痛、噁心等症状¹¹。
- 2.研究镧系元素 5-7 年的一些工作人员,在进行健康检查时,包括血象和血凝时间,均未发现有异常现象^[3].

- 3.对吸人稀土元素粉尘的人员,用 X 线连续三年以上的动态观察,未发现肺部有明显的异常改变^[2]。
- 4. 稀土元素可引起尘肺. 一个在稀土矿工作十年以上的工人,经 X 线检查,发现肺部布满稀疏结节阴影,结节不易透过射线. 患者无主诉症状,呼吸机能无异常,血液生化分析均正常^[3].
- 5.人吸人稀土会造成过敏热,骚痒并敏 化嗅觉和味觉.稀土氟化物或氧化物的吸入 实验表明,能引起暂时肺炎,亚急性支气管炎 和局部细支气管狭窄,少数形成肉芽瘤.稀 土刺激眼、结膜.皮下注射实验时,产生肿 块.

值得注意的是,有些稀土元素具有潜在危险. 美国于1958年颁布的食物添加剂条例中,要求严格控制钇^[5]. 钇及其有机化合物的毒性极强,有的国家规定工作场所的最高容许浓度为5毫克/米^{3[6]},而有的国家则定为1毫克/米^{3[7]}. 稀土是人体非必需的元素,但有些稀土元素易于被人体的某一组织吸

令人感到奇怪的是,稀土元素的化合物,尤其是铈的化合物,常作医药用,可以治疗肿瘤、皮肤病、糖尿病、癌症等疾病^{19,101}. 草酸铈已被用于治疗孕妇呕吐. 钕和几个其他稀土在临床上,用作抗凝结剂、收敛剂、防腐剂和中枢神经系统的抑制剂. 静脉注射钕和其他稀土,虽有抗凝结作用,但也有副作用,主要是溶血作用,造成血红蛋白尿¹¹¹.含有1.71%的硝酸铈(III)软膏用于烧伤处理,据说也收到了良好的效果¹¹²¹. 据报道,美国城市空气中钐的检出水平为0.07微克/米¹¹³¹.

二、稀土对温血动物的毒性

稀土元素及其化合物对温血动物的毒性 是十分复杂的.除与动物的种类、大小、性 别、化合物的性质、剂量等有关外,还因人体 途径的不同而异.试验表明静脉注射毒性最 大、腹腔注射次之,皮下注射与口服最小.当 然吸入时的毒性也绝不可忽视.

1. 静脉注射与腹腔注射的毒性

家兔静脉注射 20—30 毫克/公斤(以稀土离子计)剂量时¹¹⁴¹,血小板数下降,血凝时间延长,24小时后才恢复正常,血液其它情况均正常,当注射剂量达 50—60 毫克/公斤时,食欲丧失,体重、血糖均下降,肝脏有病

变出现。当注射停止后,上述病变迅速消失。同样的剂量亦可引起家兔及猫的血压下降,

静脉注射各种稀土盐(La—Sm),可使各种啮齿类动物的脾脏和肝脏恶化[16].

将氟化铈从静脉注射人动物体内时^[2],能引起心肌麻痹,新陈代谢紊乱等症状。多次大量注射时,能使肝充血、水肿,还可引起肺水肿,胸腔积液^[2]。

氯化钪由静脉和腹腔注射入白鼠体内时,其24小时的致死量分别为440和24毫克/公斤,主要沉积在肝和脾脏中[10]。

动物经腹腔注射较高浓度铈时¹²¹,引起腹胀,腹腔粘连以及血性腹水.稀土化合物由静脉与腹腔注射人动物体内的毒性示于表1.

2. 皮下注射与口服的毒性

皮下注射硝酸镧到动物体内,可引起局部脓肿,其后可见其毛脱落^[14].

在小鼠的饮水和食物 中加入 5ppm 的 钪^[3],则降低其生长,但未发现增生肿瘤. 钇 对动物有致癌性^[5]. 小鼠长期口服含有钇的 食物或水,可使小鼠的所有肿瘤都是恶性的.

白鼠口服含氯化稀土的食物,经九十天后,发现白鼠生长正常,血液分析也属正常。解剖口服最高剂量的雄性白鼠,发现其肝脏中有病态性稀土积累,而雌性则未发现^[26].

据报道¹¹⁷,小鼠进食含混合硝酸稀土饲料 3-6 个月,骨髓细胞畸变率未见明显升高,对小鼠生长、生殖未见明显影响,小鼠食

, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,									
动物	化合物	静脉注射半致死剂量 (g/kg)	动物	化合物	腹腔注射半致死剂量 (g/kg)				
家鬼 小鼠 小鼠 大鼠 白鼠	氯化铈 氯化铈 枸橼酸铈 硝酸稀土 氯化钪	0.05n.06 0.0353 0.1466 0.040.06 0.44*	大 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東	荷酸镧 硝酸镧 氯化镧 硝酸稀土 氯化钪	0.28 0.45 0.63 0.30-0.35 0.024*				

表 1 稀土化合物对动物的毒性

^{* 24} 小时的致死剂量。

动物	化合物	口服 LD,0 (g/kg)	皮下注射 LD,0 (g/kg)	动物	化合物	口服 LD,。 (g/kg)
小白鼠	氯化镧		3.50	小鼠	醋酸镧	>10.00
小白鼠	氯化铈	-	4.00	大鼠	硝酸镧	1.45-4.50
小白鼠	氯化镨		2.50	大鼠	硫酸镧	>2.40-75.00
小白鼠	氯化钕		4.00	大鼠	氯化镧	4.20-4.40
小鼠	硝酸镧	0.85*		大鼠	氧化镧	>8.50-10.00
小鼠	硫酸镧	1.45*		大鼠	硝酸铈	4.20
小鼠	氧化镧	2.45*		大鼠	金属镧	1.355
小鼠	氧化铈	0.57		大鼠	醋酸镧	10.00
小鼠	氧化镨	0.94		大鼠	硝酸稀土	4.00
小鼠	氯化钕	2.30		小白鼠	硝酸稀土	1.6936

表 2 稀土化合物对动物的毒性

用上述饲料 3 个月和 6 个月,早期见部分动物有支气管炎等肺部炎症。解剖后,偶尔发现肝脏小叶出现灶性坏死等病变。大鼠用不同剂量的硝酸稀土灌胃 5 天,骨髓细胞畸变率及骨髓多染性红细胞微核出现频率未见明显增加。同样大鼠亦出现肺和肝有不同程度炎症病变。表 2 所示为稀土化合物经口服与皮下注人动物体内的毒性。

3. 其他入体途径的毒性

将大鼠放入含稀土氟化物的空气中¹¹⁴⁷,每周放5天,每天放8小时,经3—5周后,部分大鼠因肺炎而死亡,其余的肺部出现严重炎症. 豚鼠在上述条件下历时3年,1/3豚鼠合并坏血血病或肺炎而死亡,部分豚鼠存活. 病理检查发现肺部有各种严重的病变. 放入2个月后,豚鼠肺组织灰分中稀土含量增加10%,而放入3年后,增加50%.

当注人 100 毫克含镧的混合稀土到豚鼠气管内时,有 1/3 豚鼠于第一周内因肺炎而死亡,其余的生存超过一年。解剖后发现肺部有纤维化增殖反应^[2]。

将硝酸镧涂于大鼠皮肤擦伤处,可以形成脓肿,伤痕愈合较慢^[2]。

4. 稀土在动物体内的代谢

稀土化合物进入动物体内, 可以被机体

吸收、富集,有一小部分可排出体外。镧的化合物可从呼吸道、胃肠道、皮下吸收,腹腔与静脉注射较易吸收。氯化镧静脉注人动物体内,一小时内约有50%被血液吸收。24小时后,75%以上分布在肝、脾,144小时后下降到53%,而骨骼中则有所增加。不溶性铈化合物经口、皮下注射吸收得很少,腹腔注射吸收较慢,数日后仍有15%残留于腹腔内未被吸收。可溶性铈化合物易被吸收^[2]。口服铈的吸收率小鼠比大鼠还大一些。铈可在骨骼、肝脏、肾脏、软骨和肾上腺外皮中富集^[18]。镧和铈进入机体后,大部分由粪便或肾脏排出,但排出时间较慢。镧从机体排出时,16小时内仅排出8%左右^[2]。

从镧到钐注射入老鼠体中的实验表明⁽¹⁸¹,接近50%富集在肝脏,而25%富集在骨骼中.生物半衰期为15天.铽到镥在骨骼中保留50%或更多,而生物半衰期也更长.

铽和镱可在肾脏、脾、软骨和肾上腺外皮 中富集,而钷和钬则占领肾脏和软骨^[18]。

三、稀土对水生动物的毒性

稀土化合物对水生动物的毒性亦研究得不多. 1953 年 P. Doudorff 等^[19]指出,氯化铈对鱼类 24 小时的致死浓度为 190 毫克/升。

动物		半致死浓	安全浓度 (mg/l)			
	24h	48 h	72 h	96 h	96h TLm×0.1	48hTLm×0.3 (24hTLm/48ht'Lm)
白鲢	14.00	12.24	10.47	9.37	0.937	2.805
草鱼	33.61	32.41	31.82	31.82	3.182	4.041
金鱼	39.45	36.00	36.00	36.00	3.600	8.993
泥鳅	71.50	65.75	65.75	65.75	6.575	16.702

表 3 硝酸稀土对鱼类的半致死浓度与安全浓度

1959 年 G. Bringmann 等^[20] 指出,哈维利河 水中碳酸镧在水温 23℃ 和曝露 48 小时的条件下,对水溞的平均忍受浓度 为 160 毫克/升,原生动物为 24 毫克/升.

胡泗才等[21]用硝酸稀土对鱼类进行了急性中毒实验. 其实验结果表明,几种鱼对硝酸稀土的忍受顺序是: 泥鳅>金鱼>草鱼>白鲢(见表 3).

丁桂村^[22]用氯化稀土对虾等四种水生动物作了急性中毒的研究.结果表明,这四种水生动物对氯化稀土的忍受顺序是: 泥鳅>蝌>白鲢>虾.

胡泗才四还进行过硝酸稀土对溞类的急性和慢性中毒实验. 实验得到溞类在 24 小时和 48 小时的半数致死浓度分别为 38.67 和 32.09 毫克/升. 而慢性中毒的情况是,在 24℃、31℃的水温下,用含有 0.039、0.195 和 0.390 毫克/升硝酸稀土培养液,连续培养隆线溞,对亲代、子一代的繁殖力,亲代、子一代及子二代的生存率和生命期限等,均未有明显的影响。

四、稀土对植物的影响

稀土化合物对植物的生长过程是有很大影响的.稀土剂量过高或用量过大,都会对植物的生长产生抑制作用,甚至使植物枯死. 1959年 G. Bringmann 等^[20] 指出,哈维利河水中的碳酸镧、硫酸铈,在水温为 24℃ 下,经过 96 小时,对藻类的中毒浓度分别为 0.15、0.14 毫克/升,而氯化铈对该藻类的中毒浓

度为 0.15—0.20 毫克/升。碳酸镧在水温为 27℃时,对大肠杆菌中毒浓度为 0.4 毫克/升。

植物中普遍含有微量稀土元素.据 Duke 报道^[24],对某些植物干材料的分析结果是,芋头含铈 0.5 ppm,含镧 0.2 ppm,含钇 0.4 ppm. 而美国乔治亚州的西红柿灰分含铈量的极限值竟达 300 ppm^[25]。在美国 912 个天然植物样品灰中只发现 6 个含铈量在 300—700 ppm 之间;在 1123 种植物灰中有 46 种含镧量在 50—1500 ppm 之间,而山胡桃灰中的镧含量 宽达 2000 ppm;在 1128 个植物样品灰中发现有 158 种含钇在 20—700 ppm 之间。在植物灰中也或多或少的找到其它稀土元素。显然,许多植物可以从土壤中摄取稀土元素是个客观事实。

我国和苏联^[26] 对稀土微肥的研究表明,低剂量稀土对植物的生长起促进作用. 这种促进作用以混合稀土效果最佳,铈、镧次之. 表 4 所示为硝酸稀土对农作物的增产效果^[5,26-29]. 除此以外,稀土对红薯、甘蔗等农作物亦有明显的增产效果. 稀土不仅能使农作物增产,而且还可使农作物具有一定的抗逆性,花生表现在耐涝耐寒能力上,小麦则抗涝不易倒伏,水稻则纹枯病的发病率低.

关于农作物对稀土的吸收与分配规律, 邝炎华、朱永懿等^[30-31] 用 ¹⁴¹Ce-硝酸铈溶液和 ¹⁴⁴Ce-氯化铈溶液施于水稻、玉米、小麦和油菜的实验作了探查. 将溶液施于叶面,铈在植株中吸收与分配规律是:叶>茎>果实;

表 4 硝酸稀土对农作物的增产效果

农作物	水稻	小麦	玉米	大豆	花生	油菜	棉花	甜菜	烤烟	黄麻
增产效果(%)	5-10	7 -13	5 15	6 -20	10	10-30	1015	10	15	25

而施于根系,其吸收与分配是:根>茎、叶> 果实.就植株的器官之分配而言,铈积累在营养器官中的量比繁殖器官中的量多.

颇令人感兴趣的是,稀土元素还能降解 农产品中六六六的残留量^[32]。

五、结论与建议

稀土元素属于中等毒性,不是人体所必需的元素,毒性大的可严重危害人体健康,毒性小的在人体内富集也是有害的,当然也有个别稀土化合物能医治人的疾病。低剂量混合稀土可促进植物的生长,对农作物有明显的增产效果。但施于农作物上的稀土,可被植株吸收,并富集于根、茎、叶、果实中。稀土进人体内的主要途径是通过环境接触,长期食用含稀土的粮食、蔬菜……,或通过食物链、食用含稀土的家畜、家禽、鱼类和小生物等、稀土进入人体后,尽管也能排出一部分,但排出速度缓慢。 动物实验的结果表明,接触过量稀土,会引起某些组织的病变。 例如钪与钇具有致癌性,钐与铽易于被人体的肝脏等组织吸收、富集。

值得注意的是,稀土金属作为日用铁制品和日用铝制品中的添加剂的情况,日益增多(目前多数采用混合轻稀土)。这又增加稀土进入人体的机会。

在稀土元素中,铈的生物效应研究得较多,且它的化合物可作药用.目前看来在稀土元素中,铈的毒性是最小的.其它单一稀土元素的生物效应研究得较少,甚至有的还未研究过.

为此,我们提出如下建议:

(1)在农业上施加稀土微量肥料时,宜用 铈族稀土化合物,而钇族稀土则不宜用,尤其 是对粮食作物、油料作物、果树、蔬菜以及红 薯、甜菜等。

- (2) 混合稀土不宜用于日用铁制品(如铁锅、铁瓢)和日用铝制品(如钢精锅、勺、桶)的制作。
- (3) 为了扩大稀土元素的应用范围,应 大力开展关于稀土的毒性研究,特别是单一 稀土元素的远期生物效应的研究。稀土元素 对农产品中残留六六六的降解机理,以及稀 土对动物机体中残留六六六的降解作用也值 得进一步研究。

参考文献

- [1] Ochme, F. W., Toxicity of Heavy Metals in the Environment, Part 2. pp. 558-561, New York, 1979.
- [2] 北京医学院第三附属医院职业病科编,金属中 囊, 第440~446页,人民卫生出版社,1977年.
- [3] Browning, E., Toxicity of Industrial Metals. 2nd Ed., Butterworths, London, 1969.
- [4] Husain, M. H. et al., J. Sov. Occup. Med., 39 (1), 15—19(1980).
- [5] H. A. 施罗德著,陈荣三等评, 痕量元素与人, 第 132页, 科学出版社, 1979年.
- [6] 塌口 博著,安家驹泽,公害与毒物、危险物(无机 篇),第92-96页,化学工业出版社,1981年.
- [7] American Conference Government Industrial Hygienists, J. Occup. Med., 16, 39(1974).
- [8] 毛文永编著,环境污染与致癌,第176—193页,科 学出版社,1981年。
- [9] 《曆土》编写组编,稀土,下册,第 443—460页, 冶 全工业出版社,1978年.
- [10] 柯家骏,化学通报,10,48(1981).
- [11] Haley, T. J., J. Pharm. Sci., 54, 663 (1965).
- [12] Bridges, K. et al., Bare Earth Information Center News, 16, 2(1981).
- [13] Lee, R. E. et al., The National Air Surveillance Cascade Impactor Network, Part II: Boston, 1972.
- [14] 《工业毒理学》编写组编,工业毒理学,上册,上海人民出版社,1976年。
- [15] R. M. 格鲁什科著,钟祥浩译,工业污水中的有毒。 金属及其无机化合物,科学出版社,1979年.
- [16] Schroeder, H. A. and Tchener, M., J. Nutr.,

- 101, 1431 (1971).
- [17] 穆传杰等,稀有金属,3,77(1982).
- [18] Matsusaka, N. et al., in Radiation Biology of the Fetal and Juvenile Mammal, USAEC, pp. 217-226, Washington, D. C. 1969.
- [19] Doudoroff, P., Katz, M., Sewage Ind. Wastes, 25, [7] 802(1953).
- [20] Bringmann, G., Kühn, R., Gesundhets Ingen., **115**, 239 (1959).
- [21] 胡泗才等,环境科学,1(2),60(1980).
- [22] 丁桂村, 氯化稀土对水生动物的急性中毒实验, 1980(未发表)。
- [23] 胡泗才,环境科学, 2(2), 32(1981).

- [24] Duke, J. A., Econ, Botany, 24, 344-366 (1970).
- [25] Conner J. J., and H. T. Shacklette, U. S. Geol. Surrey Prof. Paper. 574-F. p. 168, 1975.
- 郭伯生等,化肥工业, 1, 14(1980)。 [26]
- 刘锋等,稀有金属, 1,67(1982)。 27
- [98] 计明辉等,稀有金属, 4, 78(1982)。
- [29] 胡迪祥,稀有金属, 5, 80(1982).
- [30] 邝炎华等,环境科学, 1,40(1981)。
- [31] 朱永熹等,稀有金属, 5, 77(1982).
- [32] 宁加贲等,环境科学, 2(6), 32(1981).

量 絃 的 测

刘秀娣

(中国科学院环境化学研究所)

铬是环境中主要的污染物之一, 因而痕 量铬的分析受到人们很大关注. 对于环境质 量评价和研究铬存在的化学形态、迁移规律 以及铬的毒理和营养作用,都要有准确的分 析方法提供可靠的数据,

测定铬的方法很多,本文就目前国内外 测定痕量铬的方法作一概括介绍.

一、分光光度法

分光光度法是测定痕量铬常用的一种方 法. 二苯碳酰二肼在硫酸条件下, 与六价铬 离子作用,生成紫红色络合物,进行比色,对 照标准曲线可求出其浓度, 三价铁离子对该 测定有干扰, 环化所曾报道将该法中的硫酸 改为磷酸, 使三价铁离子与磷酸根生成稳定 的无色络合物,消除了干扰,此法不足之处 是在酸性条件下,有 Fe(II)、亚硫酸盐及多 种有机物存在时,可能使六价铬还原为三价, 而影响 Cr(VI) 的测定结果,中田 清志和 早川 亮太报道[1] 六价铬与二苯碳酰二肼在 碱性条件下(pH 8.5)反应,还原剂对测定没 有影响,

近年来, 有人介绍利用离子交换树脂作

为显色物质的载体直接进行比色[2], 显色后 得到紫红色的树脂, 其色度与六价铬含量成 正比. 该法能富集试样中的待测成分, 灵敏 度比常规比色法高10倍.

二、原子吸收法

用原子吸收法测定铬一般采用溶剂萃取 分离和富集的预处理, 其中主要预处理体系 有 DDTC-MIBK、Aliquat 336、APDC-MIBK 和 N-235 等体系,

日色和夫[3] 介绍火焰和石墨炉原子吸收 光谱法测定海水中六价铬. 铬(VI)与 DDTC (二乙基二硫代氨基甲酸盐)络合后用 MIBK (甲基异丁基甲酮)萃取用火焰法测定1%吸 收时的灵敏度为 0.4 ppb. 采用石墨炉原子 吸收法的灵敏度可达 0.02 ppb. De Jong 和 Brinkman^[4] 用无火焰原子吸收光谱法测定海 水中六价和三价铬,在 Aliquat 336 弱酸性样 品中萃取 Cr(VI), 在 0.1 M 硫氰酸盐中性溶 液中萃取 Cr(III), Cr(VI)和 Cr(III)检出限 各为 0.01 和 0.03 微克/升. Gilbert 和 Clay[5] 用快速原子吸收法测定海水中铅. 样品过滤 后,水相中铬用高锰酸盐氧化,再用 APDC