

文章编号 1001-8166(2004)增-0472-05

钒的生物效应及其环境地球化学行为

曾 英,倪师军,张成江
(成都理工大学 四川 成都 610059)

摘 要 微量元素与人体健康间的关系,近年来日益受到重视。钒是动物和人体所必需的微量元素,适量有益,过量则有毒。钒的毒性大小取决于钒的总量、钒的赋存价态和赋存形态。本文综述了近年来国内外科研工作者在钒的生物效应、环境中钒的来源及环境介质中钒的赋存状况等方面所做的工作。

关 键 词 钒,生物效应,环境,赋存状况
中图分类号 X142 文献标识码 A

近年来,随着人们对钒在动物和人体中毒性作用的认识,钒的地球化学循环、健康效应以及毒理学研究引起了人们的关注^[1],并在钒的环境污染、生物毒理与毒性、全球环境地球化学循环等方面取得了一定进展。本文着重对钒的赋存形态及生物效应做一简单介绍。

1 钒的生物效应

微量元素与人体健康的关系,近年来日益受到人们的重视。钒是自然界分布极广的元素之一。自 1830 年被发现以来,经过一个多世纪的研究,于 20 世纪 70 年代末期被确定为人和动物所必需的微量元素^[2]。钒的主要生理功能有:维持生物体的生长,维持心血管系统的正常工作;抑制胆固醇的合成;促进造血功能;具有良好的降糖作用^[3-6]。哺乳动物的肺、肝等器官对钒有明显的累积作用^[7-8],如美国 Alaskan 鲸(Cetaceans)肝脏中钒的浓度从 0.1 $\mu\text{g/g}$ 升高到 1 $\mu\text{g/g}$,发生了明显的生物累积,累积浓度与动物的年龄和体形大小呈正相关关系^[7]。钒的累积对动物具有中—高等毒性,可引起呼吸系统、神经系统、肠胃系统、造血系统的损害及新陈代谢的改变^[1-6],甚至致死。如鼠的毒性实验表明,鼠对钒的中毒浓度为 0.25mg/L,致死浓度为 6mg/L^[9];同时,也有一系列的研究成果表明^[10-15]:当元

素钒在人体内的累积达一定浓度时,将对人体产生毒性作用。

对植物而言,尽管目前还没有确定钒是植物生长所必需的营养元素,但研究发现钒对植物,尤其是豆科植物的生长具有重要作用^[3,16],适量的钒促进植物生长,促进植物的固氮、固氮作用,但过量钒可强烈抑制植物根系细胞膜上多种 ATP 酶,引起植株矮化及产量降低^[11],减少植物对钙、磷酸盐等营养元素的吸收^[17,18]。

研究表明^[19],含钒物种的生物效应主要取决于 3 方面,即 $\text{VO}_4^{3-}/\text{VO}^{2+}$ 电对与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的相似性、 VO_4^{3-} 与 PO_4^{3-} 的相似性及 VO^{2+} 作为硬酸金属阳离子,其配位性能与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 的相似性。

2 环境中钒的来源

元素钒的化学迁移性很强,可以在矿物、水、大气、土壤及生物体所构成的环境圈内迁移。目前研究认为环境中钒的来源主要有 3 种途径^[3,20-22]:天然岩石的风化;煤、石油等燃料的燃烧;钒钛磁铁矿等含钒矿物的开采、冶炼。

2.1 天然岩石的风化作用

在表生带中,内生的含钒矿物遭受风化作用后,

收稿日期 2004-04-10.

* 基金项目 地质调查项目(编号 20314200015) 四川省教育厅自然科学基金项目(编号 2003B027) 联合资助.

作者简介 曾英(1968-),女,湖南人,副教授,主要从事微量元素环境分析化学、化学热力学研究. E-mail: zengy@cdut.edu.cn

其中 V^{3+} 很容易被氧化转变为含 V^{5+} 的(VO_4^{3-})络阴离子,钒酸盐是一种可溶性的盐类,可以在酸碱性变化很大的溶液中迁移。

Duzgoren-Aydin 等^[23]已经证明风化剖面中化学元素的迁移行为因粘土矿物和次生矿物的分布及类型而异,特别是在风化过程的前期。风化过程钒的迁移性主要取决于原岩的矿物学性质,研究表明^[24]风化作用下钒在表生带通常未作远距离的搬运,而是在粘土及粘土矿物的吸附作用下很快从风化溶液中沉积下来,转为难溶的钒化合物。但目前有关钒的浓度和迁移性质与粘土矿物和次生矿物丰度之间关系的研究还较少,天然岩石中钒的迁移机制仍然没有明确。

2.2 燃料的燃烧

煤、重油和石油等燃料中均含有大量的钒,并在燃烧后的灰渣中富集^[25-27],且随着灰渣中钒的回收冶炼过程进入环境系统,从而对生物体造成危害。

据统计^[3],世界各地的煤含钒量平均为 19×10^{-6} ,原油为 $6 \times 10^{-6} \sim 114 \times 10^{-6}$,矿物燃料燃烧进入大气中的钒估计为 29 000t,每年由自然界进入大气中的钒约为 37 000t,其中来自岩石及土壤尘灰的约为 27 000t,来自火山飞灰的约为 10 000t。在主要以煤为燃料、且技术水平相对落后的地区,煤、重油和石油等燃料的燃烧是造成钒污染的主要原因。

在煤、石油等燃料的燃烧过程中,煤中的钒以易挥发的有机钒或含钒化合物的颗粒形式进入大气,在高温下,它可参与各种各样的反应形成钒氧化物、钒氯化物或钒的磷酸盐等各种化合物,随着温度的降低,钒又进入颗粒相。颗粒大小的分布取决于温度范围及系统中的共存粒子^[28-30]。对发电厂的排出颗粒进行分析发现,颗粒大小介于 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的钒占钒总量的 88% (重量百分数)^[31],且大气颗粒物中的钒主要是以可溶于水的五氧化物、三氧化物及钒酸铵的形式存在^[21],可溶于大气中的水而进入生态循环。

2.3 钒钛磁铁矿等含钒矿物的开采和冶炼

钒的冶炼和钒合金的冶炼,也是环境中钒污染的重要来源。钒钛磁铁矿等含钒矿物的开采、粉碎、烧结、炼钢等一系列工艺过程中均有钒排入环境。通常在钒的冶炼过程中会有 30% 左右的冶炼钒排入环境导致污染。如四川的攀枝花市,在 1973—1978 年期间,排入金沙江的五氧化二钒约为 2 150t/a,排入大气中约为 2 160t/a,堆放的废钒渣约为 10 760t/a。冶炼厂周围的土壤含钒量为对照

样的 16.5 倍,植物为对照样的 6.6 倍^[32]。Hope 认为^[33]空气中 53% 的钒都是由钒矿石冶炼和开采等工业活动排入的。

由于人类生产活动的扩大,目前环境中钒的浓度仍在不断增加^[34-35],对生物体和人类正常的生长和发育产生影响。钒在动植物体和人体中的生物效应体现出多样性。这种多样性除了因钒本身的化学性质产生其物种的多样性、物种氧化态还原态的易变性、配位环境的易变性、与磷元素(在生命化学中起重要作用)的相似性外,它介入的信号传导网络的复杂性也是产生钒引人注目的多样化生物效应的原因^[19]。所以评价一个元素与人体健康间的关系,必须考虑元素的形态、共存元素的影响及周围环境状况,即考虑元素在环境中的存在形式、转化与其生物可利用性的关系。

3 钒的赋存形态研究

由钒所构成的化合物非常复杂,存在的价态可从 -1 ~ +5 价,并且可同氨基酸、草酸、柠檬酸、ED-TA、磷酸根离子、羟基等多种配体形成聚合物^[36-37]。研究表明^[38],钒化合物毒性及生命效应的大小除同钒的总量有关外,更重要的是受钒的化合特性及赋存形态的影响。金属钒的毒性很低,但其化合物对动植物体有中等毒性,且毒性随钒化合态升高而增大,五价钒的毒性最大^[5]; VO^{2+} 为生物无效,而 VO^{3-} 却容易被植物吸收^[39]。可见,开展环境介质中钒的赋存形态及价态研究是对钒的污染程度及生物效应进行评价的基础和前提。

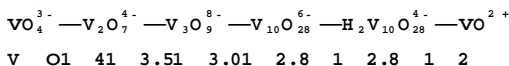
在环境中,钒主要以 +2、+3、+4、+5 价存在。其中以五价状态最为稳定,且大多数以五氧化二钒和偏钒酸形式存在;其次是四价状态;二、三价盐的水溶液不稳定,易氧化。

3.1 钒在水体中的存在形态

钒在水溶液中的存在状态取决于钒以下四方面的性质:氧化还原性、酸碱性、配位化学(包括与 H_2O 及 OH^- 的配位)和成酞作用。因此,其存在状态与接触空气与否、pH 的高低、共存的配体和溶液的浓度有关。同时由于水中存在的无机和有机胶体悬浮物容易吸附单钒酸以及聚合的含氧钒阴离子,致使水中悬浮物含钒量高,随着水系悬浮物的沉积,水中钒也向底质迁移,所以一般天然水中的含钒量是较低的。

在地表水体中,钒的 +5、+4 价较为稳定,常以带负电荷的聚合氧阴离子存在,在酸性中聚合成多

钒酸,且其存在形式随溶液酸度的改变而改变。在酸性渐增的情况下,多钒酸根间的变化过程可简单表示为^[40]:



地下水体中钒的含量除同岩性有关外,更主要是与氧化环境和介质的碱性条件密切相关。钒在碱性介质体系的表生带氧化条件下, V^{3+} 转化为 V^{5+} 并形成易溶于水且迁移能力强的 VO_4^{3-} 络阴离子,能够使钒富集。这种转化能力随pH值的增大而增强,所以钒离子在地下水中的含量随pH值的增大而增高。而在还原环境或过渡环境中,尤其是酸性或弱酸性条件下,不利于水中钒的富集。

3.2 钒在土壤中的存在形态

土壤作为钒的生物地球化学循环中的重要介质,其所含钒的赋存状况对钒的生物活性大小起着至关重要的作用。虽然目前土壤中钒的赋存价态尚无定论,但大多数学者^[41,42]认为土壤矿物中的 VO^{2+} 存在于矿物晶格中,极不易释放,因而生物无效。土壤溶液中钒主要是以 VO_4^{3-} 阴离子形式存在,这部分钒易被植物吸收,但在适当的pH条件下, VO^{2+} 和 VO_4^{3-} 间可以发生转化^[32],这种转化也同时发生在动物体内^[37],且认为动物体内具生物活性的含钒配合物中钒的价态均为+4价^[43,44]。

迄今为止,对土壤中钒的赋存状况研究除了钒总量的测定及价态研究外,还开展了钒的赋存形态研究。汪金航等^[39,45]将钒的化学结合态分成5种主要的形式,即残留态、无定形氧化铁结合态、有机质结合态、易还原锰结合态及可溶态,而Poledniok^[46]则将土壤中钒的赋存形态分为可交换态、碳酸盐结合态、Fe-Mn氧化物结合态、有机结合态及残留态,并且认为可交换态和有机结合态钒量大小可预示一个地区钒的污染状况。

钒在环境介质中的赋存形态和价态要受钒的总量、土壤等环境介质的化学和地球化学特征、金属共存离子及有机质等诸多因素的影响。不同的污染源、不同的水文地质气候、不同的土壤介质主体,钒的存在形态和价态都有可能产生差异。

影响土壤中钒赋存状况的主要因素有:成土母质和成土过程、土壤质地及土壤的化学特性。

(1)成土母质和成土过程。成土母质是土壤中各种元素的物质基础,成土过程在一定程度上加速或延缓了土壤中某些物理性状的变化,引起元素的富集或淋失。Thornton^[47]研究表明,在含钒量高的

母岩上发育的土壤,其全钒含量相应也较高。一般而言,基性和超基性岩中的钒含量较高,而在酸性岩中钒含量相对较少。

(2)土壤质地。据Berrow等报道^[48],在苏格兰的灰壤中,粘粒部分的钒含量最高,细砂、粉砂和粗砂粒的钒含量则相对较低。这很可能是因为在粘粒结构中产生了同晶替换作用,取代了晶格中的Fe、Ti和Al,从而使得粘粒部分的钒含量较高。汪金航^[39]研究结果表明土壤全钒和可溶态钒含量与粘粒含量间有极显著和显著的正相关关系,粘粒含量同全钒和可溶态钒含量的相关系数分别为0.8009和0.6852。

(3)土壤的化学特性。化学特性主要是指土壤的有机质含量与活性、有相关作用的共存金属(离子)含量、pH值、Eh值、温度及压力。

汪金航等^[39]研究了土壤中Fe、Mn等共存金属离子对钒含量的影响。研究结果表明,全钒和可溶态钒含量都与全铁含量间呈极显著和显著的正相关,相关系数分别为0.8914和0.6687,全钒含量与无定形铁含量间没有显著的正相关,而可溶态钒含量与无定形铁含量间呈极显著的正相关,相关系数为0.8318。这说明土壤中的钒大部分同无定形铁以外的其它形态的铁氧化物相结合,而可溶态钒则较多的与无定形铁相结合,这种特征对钒在土壤中的迁移转化可能具有影响。同时,全钒含量与全锰含量间也有显著正相关,相关系数为0.6651,但可溶态钒含量与全锰含量间没有显著的相关关系。

汪金航等^[39]同时认为,全钒和可溶态钒含量与土壤有机质含量、土壤pH值间均没有十分显著的相关性。但通常情况下,在有机质含量较高,pH值较低的土壤中,全钒和可溶态钒的含量也较高。

Eh-pH相图是阐明元素赋存状况同pH值、Eh值关系的一种实用而直观方法。利用V-O-H体系的pH-Eh相图可得出钒在标准生理条件下(即pH 3-7、有氧环境、水溶液、室温)只有+3、+4、+5三种氧化态在动力学和热力学上存在,而且主要是 $\text{V}^{+4}(\text{VO}^{2+})$ 和 $\text{V}^{+5}(\text{VO}_4^{3-})$ 两种氧化态存在^[19]。但是,环境介质是一个非常复杂的体系,钒在其中的存在形式除与pH、Eh及空气接触程度等因素有关外,还同体系中的共存离子、共存配体(Cl^- 、 PO_4^{3-} 、氨基酸等有机质)^[37]等密切相关,有关这方面的研究尚有待深入。

4 结 语

综上所述,在过去的几十年里,在钒的生物效应

及其环境地球化学行为等方面已开展了大量研究工作,取得了一系列的成果。这些研究成果是确定钒的环境行为、客观评价钒的生物可利用性和毒性不可缺少的基础数据,也为人们有效地控制钒污染提供了科学依据。但对钒在环境介质体系中的迁移机制、迁移速度、赋存状况同影响因素间的关系等方面的研究尚有待深入。

参考文献(References):

- [1] WHO. Vanadium: Environmental Health Criteria[M]. Geneva: 1988, 81.
- [2] Cantley L C, Cantley J L, Jowephson L. A Characterization of Vanadate interactions with the (Nask)-ATPase[J]. Journal of Biological Chemistry, 1978, 253: 7361-7368.
- [3] Liao Ziji (廖自基). Environmental Chemistry and Biological Effects of Trace Element[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1992. 444-457 (in Chinese).
- [4] Wang Nao (王闹). Trace Element in Life Science[M]. Beijing: China Measure Press, 1996. 145-171 (in Chinese).
- [5] Yuan Li (袁莉), Yang Ying (杨鹰), Gao Mingyu (高铭宇), et al. Biology effect of trace element vanadium [J]. Chinese Science of Veterinary Surgeon (中国兽医科技), 1999, 29(1): 21-23 (in Chinese).
- [6] Nriagu J O. Vanadium in the Environment[M]. John Wiley & Sons Inc., 1988. 403-410.
- [7] Mackey E A, Becker P R, Demiralp R. Bioaccumulation of vanadium and other trace metals in livers of Alaskan Cetaceans and Pinnipeds[J]. Arch Environmental Contaminate Toxicol, 1996, 30: 503-512.
- [8] Sabbioni E, Ku Era J, Pietral R. A Critical review on normal concentrations of vanadium in human blood, serum and urine[J]. The Science of the Total Environment, 1996, 188: 49-58.
- [9] Damingo J L, Gomez M, Sanchez D J. Toxicology of vanadium compounds in diabetic rats[J]. Molecular Cell Biochemistry, 1995, 153: 233-240.
- [10] Rawal S B, Singh M V, Sahlan A, et al. Influence of vanadium on acclimatization of humans to high altitude[J]. International Journal of Biometeorology, 1997, 40: 95-98.
- [11] Nielsen F H, Uthus E O. The essentially and metabolism of vanadium[A]. In: Chasteen N D, ed. Vanadium in Biological Systems, Physiology and Biochemistry[C]. Dordrecht, Boston, London, Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [12] Roldan E, Altamirano M. Chromosomal aberrations, sister chromatid exchanges, cell-cycle kinetics and satellite associations in human lymphocytes cultures, exposed to vanadium pentoxide[J]. Mutate Research, 1990, 245: 61-65.
- [13] Musk A W, Tees J G. Asthma caused by occupational exposure to vanadium compounds[J]. Med Journal of Australian, 1982, 1: 183-184.
- [14] Al-Attas O S, Al-Dagheri N M, Vigo N T. Vanadate enhances insulin-receptor binding in gestational diabetic human placenta[J]. Cell Biochemistry Funct, 1995, 13: 9-14.
- [15] Jaudhyala B S, Hom G L. Physiological and pharmacological properties of vanadium[J]. Life Science, 1983, 33: 1325-1340.
- [16] Weg W. Salinity dependence of vanadium toxicity against the Brackishwater hydroid Cordylophora Caspia Ute Ringelband[J]. Ecotoxicology and Environ Safety, 2001, 48(1): 18-26.
- [17] Zou Baofang (邹宝方), He Zengyao (何增耀). Vanadium influence on the growth of soybean[J]. Agro-environmental Protection (农业环境保护), 1992, 11(6): 261-263 (in Chinese).
- [18] Wilkison R E, Duncan P R. Vanadium influence on calcium absorption by sorghum root tips[J]. Journal of Plant Nutrition, 1993, 16: 1991-1994.
- [19] Yang Xiaogai (杨晓改), Yang Xiaoda (杨晓达), Wang Nao (王闹). Biological Effects of Vanadium and its Potential for Pharmaceutical Applications—the Chemical Issues in the Studies of Metal Drugs[J]. Advance in Chemistry (化学进展), 2002, 14(4): 279-286 (in Chinese).
- [20] Shiller A M. Dissolved vanadium in rivers: effects of silicate weathering[J]. Chemical Geology, 2000, 165(1): 13-22.
- [21] Soldi T, Riolo C, Alberti G. Environmental vanadium distribution from an industrial settlement[J]. The Science of the Total Environment, 1996, 181: 45-50.
- [22] Aboulatia J. Vanadium emissions from the installation of petroleum refineries[J]. Pollution Atmosphérique, 1984, 101: 13-20.
- [23] NS Duzgoren-Aydin, Aydin A, Malpas J. Catena[J], 2002, 50: 17-41.
- [24] Kabata-Pendias A, Pendias H P. Trace Elements in Soils and Plants. CRC[M]. USA: Press Florida, 2001.
- [25] Alemany L J, Larrubia M A, Blasco J M. Catalytic activity in partial oxidation of methane and physico-chemical characterization of a VPO system obtained from boiler ash[J]. Applied Catal B Environment, 1998, 16(2): 139-147.
- [26] Fang M, Luo Z, Li X, et al. Multi-product cogeneration system using combined coal gasification and combustion[J]. Energy (Oxford), 1998, 23(3): 203-212.
- [27] Tsuboi I, Kasai S, Kunugita E, et al. Recovery of gallium and vanadium from coal fly ash[J]. Journal of Chemical Engineering Japan, 1991, 24(1): 15-20.
- [28] Wu C Y, Biswas P. Lead species aerosol formation and growth in multicomponent high temperature environments[J]. Environmental Engineering Science, 2000, 17(1): 41-60.
- [29] Helbe J J, Sarcim A F. Factors determining the primary particle sizes of flame-generated inorganic aerosols[J]. Journal Coll International Science, 1989, 128(2): 348-362.
- [30] Lighty I S, Veranth J M, Sarcim A F. Critical review—combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health[J]. Journal of Air Wastes Management Assoc, 2000, 50: 1565-1618.

- [31] Bacci M, Del Monte M, Lonetto A, et al. Characterization of the particulate emission by a large oil fuel-fired power plant [J]. *Journal of Aerosol Sciences*, 1983, 14(4): 557-572.
- [32] Wang Yun (王云), Wei Fusheng (魏复盛). *Elemental Chemistry in Soil Environment* [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1995. 231-241 (in Chinese).
- [33] Hope B K. A global biogeochemical budget for vanadium [J]. *Science of Total Environment*, 1994, 141: 1-10.
- [34] Hope B K. An assessment of the global impact of anthropogenic vanadium [J]. *Biogeochem*, 1997, 37: 1-13.
- [35] Josep P, Iclanda F. Metal pollution in Spanish terrestrial ecosystems during the twentieth century [J]. *Chemosphere*, 2002, 46: 501-505.
- [36] Nechay B R. Mechanisms of action of vanadium [J]. *Annual Review Pharmacol Toxicol*, 1984, 24: 501-524.
- [37] Nechay B R, Nanninga L B, Nechay P S E. Vanadium () and vanadium () binding to selected endogenous phosphate, carboxyl and amino ligands; calculations of cellular vanadium species distribution [J]. *Arch Biochem Biophys*, 1986, 251: 128-138.
- [38] Domingo J L. Vanadium: A review of the reproductive and development toxicity [J]. *Repro Toxicol*, 1996, 10(3): 175-182.
- [39] Wang Jinfang (汪金航), Liu Zheng (刘铮). Vanadium Distribution and its Affecting Factors in Soil of China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1994, 31(1): 61-67 (in Chinese).
- [40] Liu Yingjun (刘英俊), Cao Liming (曹励明), Li Zhaoqing (李兆清), et al. *Elemental Geochemistry* [M]. Beijing: Science Press, 1984. 50-64 (in Chinese).
- [41] Tenyakov V A. The geochemistry of vanadium in bauxites [J]. *Geokhimiya*, 1965, 6: 733-738.
- [42] Taylor R M, Giles J B. The association of vanadium and molybdenum with iron oxides in soils [J]. *Journal of Soil Sciences*, 1970, 21(2): 203-215.
- [43] Debbie C C. Chemistry and insulin-like properties of vanadium () and vanadium () compounds [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2000, 80: 123-131.
- [44] Trancey A S, Chan D C. Vanadium compounds: Biochemistry, Chemistry and Therapeutic Application [A]. *ACS Symposium Series* (Vol. 711) [C]. Washington DC, American Chemical Society, 1998.
- [45] Wang Jinfang (汪金航), Liu Zheng (刘铮). Studies on the Chemical Combined Forms of Vanadium and its transformation conditions in soil [J]. *China Environmental Science (中国环境科学)*, 1995, 15(1): 34-38 (in Chinese).
- [46] Polednik J, Buhl F. Speciation of vanadium in soil [J]. *Talanta*, 2003, 59: 1-8.
- [47] Thornton I, Webb J S. Applied soil trace elements. Davies B E, ed. [M]. New York: Wiley, 1980. 381-439.
- [48] Berrow M J. Origin of extractable titanium and vanadium in the a horizons of Scottish podzols [J]. *Geoderma*, 1978, 21: 89-103.

BIOLOGICAL EFFECT AND ENVIRONMENTAL GEOCHEMICAL BEHAVIOR OF VANADIUM

ZENG Ying, Ni Shi-Jun, ZHANG Cheng-Jang

(Department of Applied Chemistry, Institute of Materials and Bioengineering,
Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract In recent years, the interest of the relationship between microelement and human health increased. Vanadium is an essential trace element for animal and man. Vanadium absence may have negative effects, and it also can be toxic if exposure occurs at high enough levels. The toxicity of vanadium depends on its total content, oxidation states and existence speciation. So in this paper, the biological effect of vanadium, the source of vanadium and existence states (oxidation state and speciation) were summarized.

Key words Vanadium; Biological Effect; Environment; Existence States.