

农用稀土的生态毒理学效应*

刘苏静¹ 周青^{2**}

(1. 江南大学生物工程学院环境生态研究室 无锡 214036;
2. 江南大学工业生物技术教育部重点实验室 无锡 214036)

摘要 稀土农用给中国农业带来巨大经济效益,但环境安全问题也随之产生。本研究从生态毒理学角度,综述了稀土对土壤微生物、植物、动物的影响,指出稀土可以改变土壤微生物的种群结构、种群数量及其土壤酶活性,影响植物的生长发育、生理生化过程及富集规律,并对动物生殖系统、肝脏、儿童智力及人体健康造成损害。稀土对生物的生态毒理作用,可以是稀土对生物的直接影响,也可以是食物链蓄积的间接效应,在稀土农用中应充分考虑其对环境与人体的影响。

关键词 稀土 生态毒理 累积效应 环境安全 土壤酶活性 种群结构 生长发育

Ecotoxic effects of rare earths in agriculture. LIU Su-Jing¹, ZHOU Qing² (1. Lab of Environmental Ecology, School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. The Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China), *CJEA*, 2007, 15(3): 187~190

Abstract Rare earths(RE) in agriculture has great economic benefits, but environmental security problems emerge in the long-run. The effects of rare earths on edaphons, plants and animals were measured by the level of RE ecotoxicity. It is observed that RE changes edaphon population structure, population numbers and their soil enzyme activity; affects plant growth, biological physiology and RE accumulation in plant; and damages human reproductive system and health, liver and children's intelligence. It is concluded that RE is toxic to biota, and could directly affect biological processes, or indirectly affect biological processes through food chain. It is recommended that the effects of RE on environment, agriculture and man should be further investigated.

Key words Rare earth, Ecotoxicity, Accumulation effect, Environmental safety, Soil enzyme activity, Population structure, Growth and development

(Received June 13, 2006; revised Aug. 23, 2006)

稀土(Rare earth, RE)农用是中国科学家首创,居世界领先水平并享有自主知识产权的一项成果。自 20 世纪 70 年代应用以来,RE 农用领域已涵盖了农业、林业、渔业、牧业以及家畜(禽)养殖业^[1~3]。随着 RE 微肥与 RE 饲料添加剂等 RE 产品的广泛使用,RE 进入环境已是不争的事实。RE 在环境中的积累以及 RE 沿生态系统食物链迁移时,可能引发生态毒理学效应。鉴此,本文根据已有的文献报道并结合自己的工作,就农用 RE 对微生物、植物和动物的生态毒理学效应作一概述,为 RE 农用的健康发展提供参考。

1 RE 对土壤微生物与酶活性的影响

1.1 RE 对土壤微生物的影响

RE 对环境中微生物的影响首先表现为影响微生物种群增长。低浓度 RE 进入土壤的初期对土壤微生物增长有刺激作用,但随时间推移,增长幅度减弱。高浓度 RE 对土壤微生物增长具有明显抑制作用,且随 RE 浓度增加而增强,抑制作用在短期内很难消除。其次是影响微生物群落结构。褚海燕等^[4]研究了镧[La(III)]对红壤微生物区系的影响,结果表明 La(III)对细菌、放线菌、真菌均有较强的毒害作用。高浓度下 La(III)抑制土壤细菌、放线菌、真菌和硝化细菌生长,对反硝化细菌作用不明显,这对作物 N 素营养无益。黄褐土中高含量铈[Ce(III)]改变了放线菌、真菌和氨化细菌的群落结构^[5]。唐欣昀等^[6]研究了低剂量混合

* 国家自然科学基金项目(30570323)与国家发改委稀土专项基金项目(1FZ20051210)资助

** 通讯作者

收稿日期:2006-06-13 改回日期:2006-08-23

RE 在黄褐壤中积累对土壤微生物种群的生态效应,结果显示,低剂量 RE 持续积累对土壤细菌、放线菌产生刺激-抑制-再刺激交替作用;对真菌抑制作用不显著,但刺激效应持续明显。RE 积累至 150mg/kg 时,土壤微生物群落结构发生显著改变,耐 RE 微生物数量大幅度增加,细菌中的 G⁻ 细菌、链霉菌的白孢类群、真菌中青霉成为优势种群。随着 RE 含量进一步增加,抑制现象产生。上述研究证明,土壤微生物种群增长和群落结构都会随土壤中 RE 积累而发生改变,继而影响土壤的生态功能。

1.2 RE 对土壤酶活性的影响

黄建新等^[7]研究了 RE 对耕作土壤中土壤酶活性的影响。结果表明,当 RE 浓度大于 3mg/kg 时,土壤中脱氢酶和过氧化氢酶(CAT)活性降低。La(Ⅲ)对水稻土酸性磷酸酶、脲酶及蔗糖酶活性影响实验证明,La(Ⅲ)对水稻土酸性磷酸酶有抑制作用,当 La(Ⅲ)浓度大于 60mg/kg 时,抑制达显著水平,但对脲酶影响不显著^[8];通过模拟试验研究发现,La(Ⅲ)对黄潮土酶活性的动态变化与水稻土近似,即土壤脱氢酶、碱性磷酸酶、脲酶及蔗糖酶活性均随 La(Ⅲ)胁迫时间延长而降低。La(Ⅲ)对不同土壤类型中土壤脱氢酶活性影响具有相似性,抑制阈值约为 30mg/kg^[9]。由此可见,RE 农用对土壤微生态环境的影响是多样的,机理也各不相同。既可以是对土壤生物的直接毒害,也可以是通过改变土壤环境间接作用于土壤生物群落。

2 RE 对植物的影响

当生态系统受到毒物污染后,利用植物对污染的应激反应“信号”,可以判断生态系统被污染和毒害的状况^[40]。有关 RE 对植物毒理学效应的研究,常采用种子发芽^[10,11]、根伸长的急性毒性试验及细胞遗传毒性^[12]、陆生植物生长急性毒性试验。研究表明,RE 对植物的作用主要体现在剂量-效应上。

2.1 对植物生长的影响

大量研究表明,喷施 RE 后,植物生长状况与 RE 浓度之间呈现“低促高抑”现象,即适宜剂量的稀土可提高作物产量,改善作物品质^[13]。但超过一定剂量必造成对作物生长的不良影响,进而产生毒害作用。张自立等^[10]采用 OECD(重金属对植物的急性毒性效应)方法,分析了混合 RE 对不同土壤(红壤、黄潮土、黄褐土)水稻、油菜、大豆的影响,发现混合 RE 影响 3 种作物的相对出苗率。从半致死浓度(LC₅₀)值看,混合 RE 对水稻与黄褐土毒性较小,对黄潮土上大豆及红壤上油菜的毒性较大。用同样方法研究混合 RE(浓度 0~5.0/kg)对 3 种作物生长量影响,根据半效应浓度(EC₅₀)推断,混合 RE 对红壤上水稻和油菜以及黄潮土上大豆生长量的抑制作用较大,毒性相对较强^[11],提出 3 种土壤上混合 RE 施用的安全浓度(REOmg/kg),黄潮土 10.71mg/kg,红壤 11.60mg/kg,黄褐土 32.95mg/kg。Diatloff 等^[41]研究 La 和 Ce 对玉米和绿豆根伸长的影响,发现随溶液中 RE 浓度增加,两种植物的根长都减小,随之产生的毒性逐渐增大。钐[Sm(Ⅲ)]、钇[Y(Ⅲ)]对小球藻的影响^[14]结果证明,低浓度 RE 在试验初期对小球藻生长略有刺激,但随处理浓度提高和处理时间延长,小球藻生长繁殖明显受到抑制;当 Y(Ⅲ)浓度达 25mg/kg、Sm(Ⅲ)浓度达 45mg/kg 时,小球藻基本停止生长。说明不同生长环境相同植物对胁迫敏感不同,但总体变化规律相似,即高剂量稀土导致植物发芽率降低、生物量减小、生长停滞,从而致毒。

2.2 对植物生理生化过程的影响

逆境胁迫常诱发植物生理生化指标改变,进而提供逆境伤害植物的线索。孙存等^[15]指出,随 Eu 浓度增加,蚕豆幼苗根呼吸受抑,过氧化物酶(POD)活性升高,形态异常,根生长减缓,幼苗干重下降。王学等^[42]发现,高浓度 La(Ⅲ)、Ce(Ⅲ)对沉水植物竹叶眼子菜产生伤害作用,POD、CAT 酶活性降低, O₂⁻ 生成加快,最终产生的毒害效果与重金属相似。曾青等^[16]研究了 La(Ⅲ)积累对水稻生理指标的影响,La(Ⅲ)75mg/kg 时,水稻叶绿素 a/b 显著降低,POD 活性、细胞质膜透性和游离脯氨酸含量增高,生育期明显滞后,表明此时水稻已处于逆境;La(Ⅲ)300mg/kg 时水稻生长显著受抑,产量显著降低,水稻生物量的 EC₅₀ 为 323.02mg/kg。说明采用生理指标反映红壤中 La 积累对水稻生长的影响比生物量和产量指标更为敏感。众多研究显示,RE 通过影响植物生理生化过程达到影响植物生物量的效果,通过研究生理生化指标变化,可阐述 RE 对植物的毒害效应。

2.3 植物对 RE 的富集效应

植物对 RE 的累积受植物品种选择性吸收能力、植株生理状态及生长环境制约。不同器官和同一器官不同发育期的植物吸收 RE 各不相同^[17]。徐星凯等^[18]研究了施加混合 RE 的玉米根系和地上器官中 RE 含量,发现 RE 在植物体内分别出现 10mg/kg 和 50mg/kg 显著性聚集效应。高剂量 RE(>50mg/kg),尤其在 La(Ⅲ)作用时,玉米根系吸收的 La(Ⅲ)向地上部分运移明显受抑;玉米各器官单一 RE 含量顺序为根系

>叶>茎>籽实。陈照喜等^[19]报道了施用 RE 后不同时间内土壤和茶叶 RE 含量变化和累积情况,施用 RE 后较短时间内土壤和茶树中 RE 含量均比未施用 RE 时有不同程度增加,表明茶叶对 RE 有较强的富集作用。陈祖义等^[20]证明 3 种水生蔬菜对钷(¹⁴⁷Pm)有较强吸收与富集能力,并随生长时间延长,Pm(Ⅲ)的吸收量增加。可见植物对 RE 的富集作用存在明显的时间与剂量效应。

3 RE 对动物的影响

RE 对动物的影响同样存在低促高抑的“Hormesis”效应。大量实验结果表明,高浓度 RE 对动物产生较明显毒性,表现为恶心、呕吐、腹泻、呼吸困难、心跳加快和全身抽搐,严重者心跳和呼吸停止。RE 进入动物体内的主要途径一是通过口腔与皮肤呼吸作用吸收,二是通过摄食经消化道吸收。

3.1 对生殖系统的影响

朱子玉等^[21]连续 10d 给小白鼠空腹注射不同剂量 RE,发现一定剂量的 RE 对小鼠卵母细胞发育、成熟和孤雌活化有明显抑制作用,RE 浓度越高对生殖系统产生的伤害越大。卢晓翠、陈丰连等^[22~24]证明,以 RE 混配物拌饲喂养大鼠 3 个月,大剂量混配物存在一定的生殖毒性,死胎率和吸收胎率显著高于对照,胎鼠生长发育明显迟缓。一定剂量 Ce(Ⅲ)在体内蓄积对雄性小鼠性腺(精子畸形率、睾丸重和睾酮分泌)产生不良影响^[25]。以上研究提示 RE 可能对动物生殖细胞发育和受精等产生毒性。

3.2 对肝脏的影响

经口摄入的 RE 首先在肝脏中累积,然后经血液向其他脏器转移,说明肝脏是 RE 的主要聚集点。肝脏在动物生命中十分重要,是营养物质的输送源和新陈代谢的活跃部位,还有分泌、排泄和生物转化功能,并在重金属解毒过程中发挥重要作用^[26]。黄可欣等^[27]研究了 La(NO₃)₃ 对昆明小鼠肝脏的影响,揭示 La(NO₃)₃ 对肝脏的直接损伤可使小鼠心脏脂质过氧化加强,清除自由基能力下降;研究还表明 La(Ⅲ)进入肝细胞内,并在肝脏中沉积^[28]。用同样方式对大鼠灌胃 6 个月,观察其体重、肝体比变化,检测血清中谷草转氨酶、谷丙转氨酶、碱性磷酸酶和 γ -谷氨酰转移酶含量变化,结果显示,无膜包裹的致密体和含致密颗粒的溶酶体出现于肝细胞内并随剂量增大而数量增多^[29]。可见 RE 不仅能引起肝脏生理生化和形态的改变,而且当 RE 进入肝细胞后,可与多种蛋白质分子发生相互作用,影响多种酶活性,从而损害肝脏。

3.3 蓄积性

进入生物体内的 RE 经血液运输至脏器,轻 RE 主要沉积在肝脏,重 RE 多沉积于骨骼,通过改变各器官的生理生化功能,损伤机体。RE 有神经阻断剂效能,RE 与 Ca²⁺ 竞争,取代 Ca²⁺ 的键合位置,阻断 Ca²⁺ 吸收,影响神经传导。Ce(Ⅲ)在鼠眼、骨骼和睾丸中可引起染色体畸变^[30,31]。陈祖义等^[32]研究了口饲小鼠 ¹⁴¹Ce 及后者在小鼠脏器的分布和蓄积动态,表明 ¹⁴¹Ce 经再分配存于各脏器中,以眼、骨骼、睾丸、心脏、大脑和脂肪内的蓄积量较高,且随剂量或摄入时间的增加而增加,眼球的蓄积明显高于其他脏器,暗示 RE 在生物体内呈明显的选择性蓄积。申治国等^[33]研究长期摄入不同剂量 Y(Ⅲ)的小白鼠,7 个月后测定 F1 代仔鼠脑中微量元素,结果显示,低浓度时仔鼠脑中 Co 含量明显增加,高浓度时脑中 Ni、Fe 含量显著低于对照组,Co 含量显著高于对照组。表明 RE 的长期摄入可能对脑中某些微量元素的分布及代谢产生一定影响,进而导致某些生理功能改变。

3.4 长期低剂量摄入对人体的影响

我国赣南 RE 矿区人群通过食物链长期摄入低剂量 RE,导致儿童智商明显低下^[34]、成人中枢神经传导受阻,眼底动脉硬化者增多,人群血液若干生化指标异常。通过研究儿童血液中 RE 负荷水平,显示儿童血中有明显的 RE 积蓄,且为对照组的 1.73 倍^[35]。彭瑞玲等^[36]研究了江西 RE 矿区婴幼儿及其母亲头发中 RE 分布规律,发现随着暴露程度增加,婴幼儿头发中轻 RE 有蓄积趋势,比对照区高 10 倍,且高于其母亲,成为高暴露人群。根据植物食品中稀土限量标准(GB14935—94),成人每天 RE 限量为 12~120mg,也有文献认为是 14~24mg 或 4.2mg^[37~39]。以上限量都远远超过了人们从日常食品中可能吸取的每日约 2mg 摄取量。施用 RE 后,RE 主要集中于植物的根部,果实部分含量甚微,施用 RE 后对农产品和人畜是安全的。但随 RE 在工农业上广泛应用,人体将会通过食物链等渠道摄入超出自然水平的 RE,并可能在某些脏器和组织中积累。由于 RE 摄入具有长期性,而 RE 本身又有一定蓄积性,因此 RE 摄入后的安全性问题值得探讨。

4 小结

RE 对微生物、植物和动物的毒害体现了剂量-效应。基于 RE 对生态环境的影响,对 RE 农用提出 4 点建议:一是由于 RE 本身是植物非必需的重金属元素,存在低促高抑的“hormesis”(毒物在低浓度下对机体的

刺激作用)效应,长期施用 RE 势必对植物生长造成影响,并导致农田生态系统中 RE 累积,在大规模进行农
用推广时应参考 RE 累积对作物乃至农田生态系统的负面效应,同时考虑环境因子对施加外源 RE 的影响,
以确保农田生态系统可持续利用;二是 RE 作为饲料添加剂使用,应充分考虑 RE 在畜、禽和鱼体内蓄积和
对畜体自身可能产生的影响,以及通过食物链进入人体,导致 RE 在人体内蓄积而使部分组织器官出现高浓
度 RE 所诱发的负面效应;三是从目前农残检测角度看,RE 的检测手段还不完善,相关部门应重视 RE 残留
检测,并制定相关的 RE 允许残留标准;四是加强对 RE 生态毒理学研究,尤其是 RE 植物毒理研究缺乏系统
和完整性,对植物的稀土毒理学缺乏统一标准,亟待规范统一植物毒理学的研究方法。

参 考 文 献

- 1 谢寅峰,沈惠娟,陈颖.稀土在林业生产中的应用.林业科技开发,2000,14(5):32~33
- 2 杨孝列.稀土在畜牧业中的应用.饲料工业,1994,15(1):25~27
- 3 王少先,彭克勤.稀土在农业上的应用及机理研究进展.河北农业科学,2002,6(1):66~69
- 4 褚海燕,李振高,谢祖彬,等.稀土元素镧对红壤微生物区系的影响.环境科学,2000,21(6):28~31
- 5 唐欣昀,张自立,程勇,等.Ce 积累对黄褐土中土壤微生物区系的影响.应用生态学报,1997,8(6):585~588
- 6 唐欣昀,孙亦阳,夏夏真,等.低剂量混合稀土积累对黄褐土微生物主要类群的生态效应.应用生态学报,2004,15(11):2137~2141
- 7 黄建新,杨一心,唐雪玲.稀土配合物农用对土壤微生物活性的影响.水土保持通报,2003,23(2):33~35
- 8 褚海燕,朱建国,谢祖彬,等.镧对太湖地区水稻土若干水解酶活性的影响.稀土,2002,23(3):41~43
- 9 褚海燕,朱建国,谢祖彬,等.镧施用下黄潮土酶活性的动态变化.农村生态环境,2001,17(4):39~41
- 10 张自立,常江,汪成胜,等.混合稀土对作物出苗率的影响.应用生态学报,2001,12(3):395~397
- 11 张自立,常江,汪成胜,等.混合稀土对作物生长量的影响.中国稀土学报,2001,19(1):85~87
- 12 嵇庆,张锡然.三价钕对蚕豆根尖细胞的遗传毒性研究.环境科学学报,1995,15(4):454~460
- 13 万强,田际榕,彭海华,等.稀土提高农产品产量、改善品质和降低农药残留量效果的研究.稀土,1998,19(5):49~55
- 14 胡勤海,郑苏平,汤曙明,等.稀土元素钆和钇对小球藻生长的影响.农业环境保护,2001,20(6):398~400,404
- 15 孙存华,嵇庆,孙颖,等.稀土元素钕对蚕豆幼苗生长毒性研究.徐州师范大学学报(自然科学版),1997,15(1):61~64
- 16 曾青,朱建国,成后龙,等.红壤中镧积累对水稻的生理生态效应.环境科学学报,2003,23(1):17~21
- 17 徐星凯,王子健.农用稀土对大田玉米中稀土元素分布的影响.农业环境科学学报,2005,24(6):1100~1103
- 18 徐星凯,王子健,朱望钊,等.混合稀土和镧施加后苗期玉米体内稀土元素分布的剂量/效应关系研究.中国稀土学报,2001,19(5):450~455
- 19 陈照喜,王晓蓉,田笠卿,等.土壤和茶树对稀土元素的富集.云南大学学报(自然科学版),1994,16(增刊):121
- 20 陈祖义,章力干.3种水生蔬菜对稀土元素铈的吸收与富集.农村生态环境,2001,17(1):40~43
- 21 朱子玉,沈爱英,沈颂东.稀土对小鼠卵母细胞成熟和孤雌活化的影响.中国公共卫生,2005,21(3):281~282
- 22 卢晓翠,王登高,林青.氨基酸稀土混配物九十天喂饲对大白鼠繁殖的影响.卫生毒理学杂志,1994,8(1):36~38
- 23 陈丰连,钟广涛.稀土元素镧在小白鼠体内的积累及其对生殖的影响.微量元素与健康研究,2004,21(4):6~7,12
- 24 陈祖义,刘玉,程薇,等.稀土元素¹⁴⁷Pm、¹⁴¹Ce、¹⁴⁷Nd的环境毒理研究.农村生态环境,2002,18(4):52~55
- 25 刘玉,陈祖义,王元兴.稀土元素铈(Ce)对雄性小鼠精子畸形率和血清睾酮分泌的影响.南京农业大学学报,2001,24(1):77~80
- 26 卢然,倪嘉缙.稀土对肝脏作用的机制.中国稀土学报,2002,20(3):193~198
- 27 黄可欣,李冬梅,聂毓秀,等.口服低剂量硝酸镧对小鼠心脏抗氧化能力的影响.微量元素与健康研究,2003,20(4):1~2
- 28 刘颖,陈东,陈爱军,等.慢性硝酸镧染毒大鼠肝脏中镧沉积的研究.卫生毒理学杂志,2003,17(4):203~205
- 29 刘颖,陈东,陈爱军,等.硝酸镧对大鼠肝脏的亚慢性毒性实验研究.中国稀土学报,2001,19(2):167~170
- 30 杨频,魏春英.稀土与细胞、器官、组织的作用及其生理效应.化学通报,1996(7):14~17
- 31 杨频.生物化学中的稀土元素.化学通报,1985(7):31~36
- 32 陈祖义,刘玉,王元兴.稀土元素铈(¹⁴¹Ce)在小鼠体内的分布与蓄积动态.南京农业大学学报,2000,23(3):101~103
- 33 申治国,杨维东,刘洁生,等.长期低剂量喂饲钕对小鼠脑中微量元素含量的影响.中国稀土学报,2001,19(4):370~372
- 34 范广勤,袁兆康,郑辉列,等.儿童稀土暴露的健康效应研究.卫生研究,2004,33(1):23~28
- 35 范广勤,颜世铭,刘虎生,等.稀土矿区儿童血中稀土负荷水平及影响因素.中国公共卫生,2002,18(11):1316~1317
- 36 彭瑞玲,潘小川,解清.稀土矿区婴幼儿与其母亲头发中稀土含量的研究.中华预防医学杂志,2003,37(1):20~22
- 37 彭瑞玲,潘小川,卢国垵,等.稀土矿区婴幼儿头发中稀土元素的分布特征.中华预防医学杂志,2002,19(1):39~41
- 38 崔明珍,纪云晶,董辛尧.稀土硝酸盐的慢性毒性及致癌稀土实验.中国稀土学报,1987(5):67~70
- 39 朱为方,徐素琴,邵萍萍,等.赣南稀土区生物效应研究——稀土日允许摄入量.中国环境科学,1997,17(1):63~66
- 40 Ellis W. C., Wylie M. J., Matis J. H. Validity of specifically applied rare earth elements and compartmental models for estimating flux of undigested plant tissue residues through the gastrointestinal tract of ruminants. J. Anim. Sci., 2002, 80(10):2753~2758
- 41 Diatloff E., Smith F. W., Asher C. J. Rare earth elements and plant growth. I. Effect of lanthanum and cerium on root elongation of corn and mungbean. J. Plant Nutr., 1995, 18(10):1963~1976
- 42 Wang X., Shi G. X., Xu Q. S., et al. Toxic effect of lanthanum, cerium, chromium and zinc on *Potamogeton malaianus*. J. Rare Earths, 2005, 23(3):367~371