

稀土元素在土壤—玉米体系吸收的 剂量效应关系研究*

刘定芳 王子健**

(中国科学院生态环境研究中心国家重点环境水化学实验室, 北京 2871 信箱, 北京 100085)

摘要 通过盆栽实验研究施加农用稀土微肥后, 玉米根、茎和叶中稀土元素的含量变化。结果表明, 玉米根和茎中稀土元素含量随外源稀土施入量的增加而增大, 存在显著剂量效应关系。玉米根和茎中 La / REE 比值随外源稀土施加的浓度增大而逐渐与稀土微肥(常乐)的 La / REE 值趋于一致。发现随着施入稀土元素浓度的增加, 玉米吸收的稀土元素逐步转为主要由外源施加稀土微肥贡献为主。随根施剂量加大, 玉米根和茎吸收稀土元素的富集系数逐渐增大, 说明外源稀土的生物有效性明显高于土壤本身的稀土。稀土元素在苗期的玉米叶片中不产生显著水平的富集。

关键词 稀土元素, 剂量效应关系, 玉米

中图分类号 S153

中国是世界上稀土储量最大的国家(约占世界总储量的 80%)^[1]。我国在农业上大面积应用稀土始于 70 年代, 相当多的研究工作集中于增产机制的研究, 结果和实践表明, 微量稀土可以提高作物的产量和品质^[2]。随着稀土使用量逐年增加, 农用稀土元素对环境的影响越来越受到重视^[3], 并已经从不同角度探讨了稀土元素的潜在影响^[4], 如长期施加对土壤生态系统的影响^[5~7]; 对水生生物的毒性^[8]等。许多研究工作报道了稀土元素在不同类型植物^[9~12]、同一种植物的不同部位^[9, 13~15], 以及时间相关的富集规律^[6, 7, 15]。但是这些工作大都是在稀土的单个浓度水平上进行的, 针对稀土元素环境暴露的剂量效应关系研究尚不多见。

本工作针对北方平原潮土, 利用玉米的温室盆栽实验和等离子体光谱 / 质谱技术(ICP / MS)分析了植物不同部位的稀土元素含量, 探讨了玉米不同部位吸收稀土元素的剂量效应关系。

1 材料与方 法

1.1 盆栽实验

盆栽土壤取自北京北郊中国科学院遗传所昌平实验站, 土质为粉质粘壤土(粘粒 34%, 粉粒 42%, 砂

* 国家自然科学基金资助(批准号: 29890280-2-3)

** 通讯作者 wangzj@mail.rcees.ac.cn

收稿日期: 1999-02-30; 收到修改稿日期: 1999-11-25

粒 24.4%), 有机质含量为 13.5g/kg, pH 值为 7.25。盆栽实验方法根据 OECD 化学品测试规范有关陆生植物生长测试的方法进行^[16]。土壤取回后在室内自然风干, 过 5mm 筛后, 其中小于 20 μ m 粒径颗粒占 17.4%, 符合实验用土的粒径要求。称取 0.5kg 置于直径为 12cm 深 12cm 的塑料盆中, 每盆种 10 棵夏玉米 (中夏 9 号, 由农科院作物所提供), 白天 (6:00 至 18:00) 光照强度为 2500~3000lx, 每 3 天按 50ml/盆 以去离子水浇灌。于植物生长三叶期根部土壤施入稀土微肥“常乐”, 施用量以稀土元素计分别为 0, 1, 5, 10 和 20mg/kg 干土, 每个浓度组设 4 个重复。稀土微肥中稀土元素的组成以及元素 La 和其它稀土元素的比值如表 1 所示。

表 1 施加的稀土微肥 (常乐) 中稀土元素的含量及其对 La 的比值

Table 1 REE composition and La/REE ratios in “Changle” fertilizer

元素名称 Element	稀土含量 Content of REEs(mg/g)	La/REE	元素名称 Element	稀土含量 Content of REEs(mg/g)	La/REE
La	132.49		Sm	4.02	33.0
Ce	63.25	2.1	Gd	2.46	53.9
Pr	26.39	5.0	Dy	0.05	2484.1
Nd	40.01	3.3	Total	268.62	

实验在 25 $^{\circ}$ C 的恒温培养室中进行, 采集施加稀土微肥 2 星期后的植物和土壤样品进行稀土元素分析。

1.2 样品和分析

植物样品采集后先用自来水冲洗数遍, 然后用去离子水冲洗三遍。植物各部分 (根, 茎, 叶) 分别在微波炉 (CEM MDS-2000) 中烘干 60min, 研磨后过 1mm 筛。称取 0.1g 样品于封闭式 TeflonTM 消解罐中, 分别加入 5ml 浓 HNO₃ 和 3ml 浓 H₂O₂, 于 2.6MPa 压力条件下微波消解 50min。消化后的溶液蒸干酸液后用去离子水定容至 25ml 供测试用。

土壤样品采集烘干后, 过 200 目筛, 称取 0.1g 样品于封闭式 TeflonTM 消解罐中, 分别加入 6ml 浓 HNO₃ 和 2ml 浓 HF, 于 2.6MPa 压力条件下分两步微波消解各 50min。消化后的溶液蒸干酸液后用去离子水定容至 50ml 供测试用。

植物和土壤样品稀土元素的含量采用 ICP-MS (PQTurbo II, VG Co.) 测定。测定方法采用 1.0ml/min 速度和 40s 时间进行, 以 ¹¹⁵In 为内标, 以 BaCl₂ 做浓度校正。

2 结果与讨论

2.1 外源稀土微肥加入对土壤中稀土元素比值的影响

随外源稀土元素施入量 (C_i) 的增大, 土壤中各种稀土元素含量增加。由于加入的外源稀土元素相对于土壤本身稀土含量而言相对较小 (原土壤稀土元素含量 138mg/kg, 最大加入 20mg/kg), 很难通过定量分析数据区分出外源稀土的影响。但是与土壤中 La/REE 比值比较, “常乐”微肥中的 La/REE 比值明显大得多, 因此 La/REE 比值改变可以作为外源稀土掺入的“指纹”。

表 2 所示是实测加入不同剂量稀土微肥后土壤中稀土元素与 La 的比值变化。其中原土壤 La/REE 比值均明显小于“常乐”微肥中的 La/REE 比值, 随着加入量的增加, La/

表2 各稀土处理组土壤中稀土元素的La/REE比值

Table 2 La/REE ratios in soils of different treatments

La/REE	La/REE值				
	La/REE ratios				
	0 ¹⁾	1	5	10	20
La/Ce	0.38	0.43	0.45	0.44	0.52
La/Pr	3.66	3.83	3.95	3.87	4.30
La/Nd	1.21	1.33	1.36	2.88	1.69
La/Sm	5.61	5.97	6.68	6.64	8.44
La/Gd	5.16	6.79	7.49	7.58	8.39
La/Dy	6.40	7.42	8.04	7.28	9.96

1) 为各稀土处理组浓度, 单位为mg/kg

REE 比值有明显增加, 显示出外源稀土的影响。

2.2 外源稀土微肥对玉米根中稀土元素积累的影响

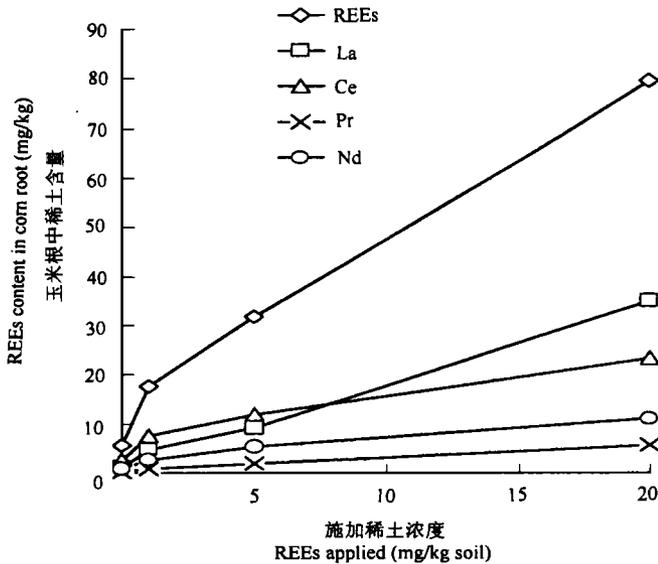


图1 稀土元素在玉米根中积累的剂量效应关系

Fig.1 Dose dependent accumulation of REEs in corn root

根部是玉米中稀土元素含量最高的部位。图1是施加不同剂量的稀土微肥后玉米根部稀土元素的含量变化。可以看出总稀土随剂量变化的曲线为两个阶段,在低剂量($\leq 1\text{mg/kg}$ 干土)时玉米根中稀土元素含量迅速升高,而施加浓度较高时,为一线性的较平缓升高的阶段。这可能是由于玉米根从土壤中富集稀土元素包括吸附和吸收两个过程,在低剂量时主要表现为较为快速的吸附作用,浓度上升快;而高浓度时吸附饱和后植物吸收相对较慢,因而根中稀土元素平缓升高。玉米根中稀土元素浓度(C_r)与施加稀土元素浓度(C_i)之间的关系可以近似用线性方程表示: $C_r = 11.45 + 3.49C_i$ ($r^2 = 0.919$, $n = 4$)

采用上述“指纹”分析的原理,从表3的数据可以看出,随外源稀土施入量的增大,La/

REE 比值逐渐增大, 逐渐与“常乐”微肥中的 La/REE 比值类似, 尤其当施入量为 20mg/kg 干土时, La/Ce 值开始 > 1。这一结果说明施入量增大后, 玉米根逐渐改为以吸收外源稀土为主, 当施入量达到 20mg/kg 干土时, 玉米根主要吸收来自稀土微肥的稀土元素。由此可见, 尽管施加稀土元素仅为土壤总稀土的 1/7, 但外源稀土的有效性明显高于土壤稀土。

表3 不同剂量稀土对玉米根中La/REE比值的影响

Table 3 Influence of doses of REEs on La/REE ratios in corn root

La/REE	各稀土处理组La/REE值			
	La/REE ratios in the treatment groups			
	0 ¹⁾	1	5	20
La/Ce	0.44	0.62	0.77	1.51
La/Pr	4.25	5.08	5.00	6.23
La/Nd	1.30	1.73	1.75	3.19
La/Sm	6.31	9.91	9.64	22.44
La/Gd	6.53	10.26	10.34	28.56
La/Dy	8.39	13.82	16.55	50.96

1) 为各稀土处理组浓度, 单位为mg/kg

表3的数据还表明玉米根对土壤中La的吸收量大于对其他稀土元素的吸收量, 结果导致对照组植物根中相应的La/REE比值高于土壤。

表4 外源稀土对玉米根中稀土富集系数(F_{ac})的影响¹⁾

Table 4 Influence of exogenous REEs on REE enrichment factor in corn root

元素名称 Element	富集系数(F_{ac})			
	Enrichment factor			
	0 ²⁾	1	5	20
REEs	0.04	0.12	0.19	0.37
La	0.04	0.14	0.30	0.66
Ce	0.04	0.10	0.15	0.23
Pr	0.04	0.12	0.21	0.45
Nd	0.04	0.11	0.20	0.35

1) 富集系数(F_{ac}) = 植物中稀土含量(C_p) / 土壤中稀土元素含量(C_s)

2) 为各稀土处理组浓度, 单位为 mg/kg

在许多有关植物富集重金属元素如 Zn 和 Cd 等的报道中^[17,18], 富集系数可用来判断植物从土壤中吸收重金属元素效率的高低。表4是不同加入剂量下玉米根对稀土的富集系数。可以看出, 随外源稀土施入量的增加, 玉米根部富集系数逐渐增大, 施加量为 20mg/kg 干土时, 其总稀土的富集系数约为对照组的 9 倍。这一结果也表明外源稀土元素有效性的不同于土壤本身稀土元素的有效性。玉米根对 La 的富集系数增加最大(由对照的 0.04 增大为施入量 20mg/kg 干土时的 0.66), 超过总稀土富集系数的 1.5 倍, 这可能与稀土微肥中 La 的含量最高有关。

2.3 外源稀土微肥对玉米茎中稀土元素积累的影响

图2为玉米茎中稀土元素含量随外源稀土施入量的变化。其总稀土含量(C_s)随外源

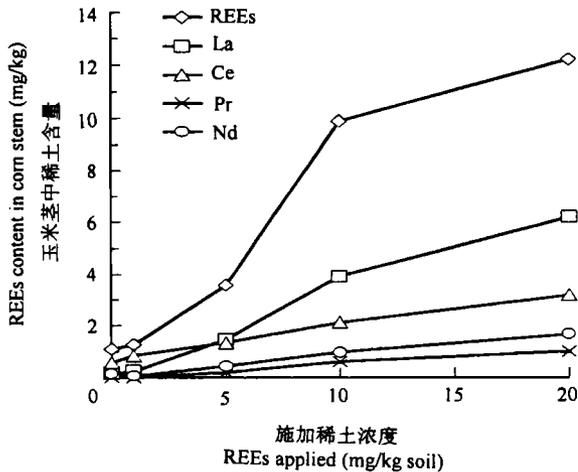


图2 稀土元素在玉米茎中积累的剂量效应关系

Fig.2 Dose dependent accumulation of REEs in corn stem

土壤。施入量增加时 ($\geq 5\text{mg/kg}$ 干土), 茎中稀土元素的含量次序逐渐转为 $\text{La} > \text{Ce} > \text{Nd} > \text{Pr}$, 与稀土微肥中单个稀土元素含量次序一致, 体现了外源稀土的影响。

从表 5 的指纹分析还可看出, 稀土施加剂量低 ($\leq 1\text{mg/kg}$ 干土) 时, 玉米茎中 La/REE 比值和原土壤基本一致, 而当稀土施加剂量较高 ($\geq 5\text{mg/kg}$ 干土) 时, La/REE 比值逐渐增大, 趋向于与稀土微肥一致的模式。说明当施入量较大 ($\geq 5\text{mg/kg}$ 干土) 时, 玉米茎以吸收来自稀土微肥的稀土元素为主。这种情况与玉米根一致, 但当外源稀土微肥施入量较小时, 玉米茎中 La/REE 比值即与稀土微肥相似, 表明其对外源稀土的反应比玉米根更为敏感。

表5 不同剂量稀土作用对玉米茎中 La/REE 比值的影响

Table 5 Influence of doses of REEs on La/REE ratios in corn stem

La/REE	各稀土处理组 La/REE 值				
	La/REE ratios in the treatment groups				
	0 ¹⁾	1	5	10	20
La/Ce	0.31	0.29	1.10	1.85	1.96
La/Pr	4.33	7.15	6.76	6.64	6.57
La/Nd	1.16	2.99	3.32	4.08	3.85
La/Sm	4.47	23.76	31.98	32.83	36.29
La/Gd	7.32	12.38	34.31	63.85	68.28
La/Dy	1.63	6.32	10.17	23.93	32.13

1) 为各稀土处理组浓度, 单位为 mg/kg

玉米茎对稀土元素的富集系数随外源稀土施加量的增加而增大 (表 6), 施加量为 10mg/kg 干土时, 其总稀土的富集系数约为对照组的 7 倍, 说明外源稀土微肥的施加, 也会导致玉米茎吸收稀土元素增加。玉米茎对 La 的富集系数最大, 约为总稀土的 2 倍, 这可能与稀土微肥中 La 的含量最高有关。与玉米根稀土富集系数比较, 玉米茎稀土富集系数

稀土施入量 (C_i) 变化的剂量效应曲线与玉米根部不同, 可近似用线性方程表示: $C_s = 0.597C_i + 1.288$ ($r^2 = 0.915$, $n = 4$)。

玉米茎中稀土含量约为根部的 $1/7$, 显然, 只有一小部分稀土元素能由根部输送到茎部。当施入剂量较低 ($\leq 1\text{mg/kg}$ 干土) 时, 单一稀土元素在玉米茎中的含量次序为 $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Pr}$, 与土壤中的稀土元素含量次序一致, 这与以前的研究报道一致^[6,7,19]。结合表 5 的数据, 可以看出尽管 La 更易被根吸收, 向茎的转移能力则明显低于大部分稀土元素, 结果导致对照组 La/REE 比值甚至低于土

表6 外源稀土对玉米茎稀土富集系数(F_{ac})的影响¹⁾

Table 6 Influence of exogenous REEs on REEs enrichment factor in corn stem

元素名称 Element	富集系数(F_{ac}) Enrichment factors			
	0 ²⁾	1	5	10
REEs	0.008	0.009	0.022	0.057
La	0.007	0.018	0.046	0.107
Ce	0.008	0.011	0.017	0.025
Pr	0.006	0.005	0.025	0.063
Nd	0.007	0.004	0.017	0.034

1) 富集系数(F_{ac}) = 植物中稀土含量(C_{pl}) / 土壤中稀土元素含量(C_s)

2) 为各稀土处理组浓度, 单位为 mg/kg

增加更大, 说明玉米茎对吸收外源稀土元素更为灵敏。

2.4 外源稀土微肥对玉米叶中稀土元素积累的影响

与玉米根茎中的稀土元素含量相比, 叶中的稀土含量明显要低得多, 约为玉米根稀土元素含量的 1/20~1/200。由图 3 可看出, 各剂量组玉米叶中总稀土和单个稀土元素含量无明显变化趋势, 运用 SPSS 的 One-way ANOVA($P < 0.05, n = 4$) 进行统计分析, L. S. D. 的比较表明, 玉米叶各组间稀土元素含量无显著性差异。玉米叶中单一稀土含量次序为 $Ce > La > Nd > Pr$, 与土壤中的含量次序一致。

低浓度组玉米叶中 La/REE 比值与土壤相似(表 7), 说明低剂量根施外

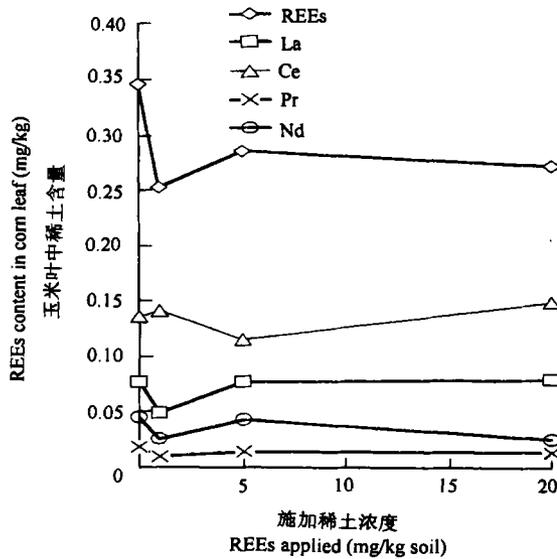


图3 稀土元素在玉米叶鞘中积累的剂量效应关系

Fig.3 Dose dependent accumulation of REEs in corn leaf sheath

表7 不同剂量稀土对玉米叶中La/REE值的影响

Table 7 Influence of doses of REEs on La/REE ratios in corn leaf

La/REEs	各稀土处理组La/REE值 La/REE ratios in the treatment groups			
	0 ¹⁾	1	5	20
La/Ce	0.57	0.35	0.67	0.52
La/Pr	4.28	5.33	5.58	7.54
La/Nd	1.74	1.92	1.81	3.51
La/Sm	6.02	6.93	10.63	39.51
La/Gd	8.03	12.10	10.27	20.55
La/Dy	8.23	11.69	11.67	24.34

1) 为各稀土处理组浓度, 单位为mg/kg

源稀土元素在苗期对玉米叶中稀土的富集无影响。在高浓度作用下,除 La 外,外源稀土引起 La/ REE 比值突变,表明有部分外源稀土达到植物的叶部。由于无明显剂量/效应关系存在,这部分外源稀土应该是取代了由土壤中吸收的稀土。

3 结 论

玉米根和茎中稀土元素含量随外源稀土施入量的增加而增大,存在显著剂量效应关系。玉米根和茎中 La/ REE 比值随外源稀土施加的浓度增大而逐渐与稀土微肥(常乐)趋于一致。说明随着施入稀土元素浓度的增加,玉米吸收的稀土元素逐步转为主要由外源施加稀土微肥贡献。随根施剂量加大,吸收稀土元素的富集系数逐渐增大,说明外源稀土的生物有效性明显高于土壤稀土元素。根据 La/ REE 比值,发现在高剂量作用下,外源稀土能够到达苗期玉米叶片,但并无显著性富集。

致 谢 研究组的王春霞和马梅女士,她们在实验工作中给予了多方面的关照,生态中心的张淑贞女士在等离子体质谱分析方面提供了帮助。

参 考 文 献

1. Brown P H, Rathjen A H, Graham R D *et al.* Rare earth elements in biological systems. In: Gschneidner Jr K A, Eyring L. ed. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, 1990. 423~452
2. 郭伯生等编著. 农业中的稀土. 北京: 中国农业科技出版社, 1988. 62~68
3. Peng A, Wang Z. Recent research progress on environmental chemistry of rare earth elements. In: Bosman R. ed. Proceedings of the First Sino-Dutch Workshop on the Environmental Behavior and Ecotoxicology of Rare Earth Elements. Beijing China: 1997. 125~131
4. 鲁鹏, 王子健, 王文华等. 华北模拟实验块地大气、降水、地表径流和土壤中的稀土浓度分布及施用农用稀土的影响. 中国稀土学报, 1997, 15(2): 155~159
5. Wang Z, Lu P, Liu D. Initial assessment of the effects of applying rare-earth elements on soil integrity. In: Guicherit R, Zhu W. eds. Proceedings of the 2nd Sino-Dutch Workshop on the Environmental Behavior and Ecotoxicology of Rare Earth Elements and Heavy Metals. La Delft the Netherlands: October 1997. 5~11
6. 刘书娟, 王立军, 章申等. 长期喷施稀土对土壤-植物(小麦)系统中稀土元素分布、积累及迁移的影响. 应用生态学报, 1997, 8(1): 55~58
7. 刘书娟, 王玉琦, 章申. 长期施用稀土对小麦植株中稀土元素含量及分布的影响. 生态学报, 1997, 17(5): 483~487
8. Boger M, Van Erp Y H, Eichner P. Assessment of the potential toxicity of Lanthanum (La) for aquatic organisms. In: Guicherit R, Zhu W. eds. Proceedings of the 2nd Sino-Dutch Workshop on the Environmental Behavior and Ecotoxicology of Rare Earth Elements and Heavy Metals. La Delft the Netherlands: October 1997. 14~18
9. 刘普灵, 李雅琦, 琚彤军, 张梅花. 稀土元素在黄豆体内的吸收、运转及分布. 西北农业学报, 1997, 6(2): 58~60
10. 董倍, 吴兆明, 许亮, 高小霞. 稀土元素对农用增产作用的研究 III 黄瓜根系对稀土的吸收及对根系伤流的影响. 中国稀土学报, 1992, 10(2): 373~375
11. 吴兆明, 汤锡珂, 高小霞等. 稀土元素对农用增产作用的研究 I. 稀土元素在植物体内的含量和分布规律初探.

- 中国稀土学报, 1983, 1(1): 70~75
12. 孙景信, 王玉琦, 陈红民等. 小麦与水稻植株中稀土元素的含量及其分布的研究. 科学通报, 1992, 24: 73~77
 13. Tjioe P S, Volkens K J, Kroom J J *et al.* Distribution patterns of rare earth elements in biological materials evaluated by radiochemical neutron activation analysis. *J. Radioanal Chem.*, 1983, 80: 129~135
 14. 孙家美, 李凡庆. 根施稀土后 La 在大豆幼苗体内分布状况的初步研究. 稀土, 1990, 3(11): 32~34
 15. 张运林, 熊炳昆, 胡影浦等. 稀土在春小麦上的十年定位试验. 稀土, 1993, 14(5): 40~44
 16. OECD Guideline for Testing of Chemicals, (208)—Terrestrial Plants, Growth Test. Brussels: OECD publisher, 1984
 17. Alloway B J. Heavy Metals in Soils. Great Britain: St Edmundsbury Press, 1995, 300~301
 18. 许嘉琳, 杨居荣编著. 陆地生态系统中的重金属. 北京: 中国环境科学出版社, 1995. 135~140
 19. Hideki I, Hideyoshi M, Ryo T. Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils. *Environmental Pollution*, 1992, 76: 157~162

DOSE-EFFECT RELATIONSHIP FOR UPTAKE OF RARE-EARTH ELEMENTS IN CORN AFTER APPLICATION AS REE-FERTILIZER

Liu Ding-fang Wang Zi-jian*

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Science,
P. O. Box 2871, Beijing 100085)

Summary

Accumulation of rare earth elements (REEs) in corn after application of REE-fertilizer was studied by pot experiment and the dose-dependent accumulation of exogenous REEs in different parts of corn was reported. Ratio of La / REE in soil, REE-fertilizers, and different parts of corn was used as fingerprinting in accompany with quantitative information. We found that the exogenous REEs could be incorporated into corn root and stem. When the dose of REE-fertilizer increased, exogenous REEs become gradually dominant in plant root and stem. When doses of REEs increased, REE enrichment factor in corn root and stem increases. It indicates that the bioavailability of exogenous rare earth element should be significantly higher than that in soil matrix. Incorporation of exogenous REE into corn leaf was found by fingerprinting analysis, but no significant accumulation of REEs in corn leaf was found even at high dosage.

Key words Rare earth elements, Dose-dependent accumulation, Corn

* To whom all correspondences should be addressed