

文章编号:1000-582X(2004)02-0111-05

稀土在农作物中吸收分布*

祁俊生^{1,2},付川¹,王裕玲¹

(1、重庆三峡学院化工系,重庆万州 404000; 2、重庆大学生物工程学院,重庆 400030)

摘要:通过对农作物中5个稀土元素(La、Ce、Nd、Y、Gd)的含量分布以及单一稀土的分布规律的研究。结果表明:农作物吸收稀土的能力与土壤可给稀土量呈正相关,植物体各部位稀土含量分布一般为根>叶>茎>果实;单一稀土在根部的分布特征是La>Ce>Nd>Y>Gd,在叶、茎、果实的分布特征是Ce>La>Nd>Y>Gd,说明轻稀土较重稀土易被植物吸收;植物在生长不同期吸收稀土的能力大小为:幼苗期>分枝期>成熟期。总之,稀土元素在植物中不易迁移,主要集中在根部,果实中含量甚微。

关键词:稀土;农作物;吸收;分布
中图分类号: O614.33;S131

文献标识码: A

稀土(RE)资源在我国十分丰富,随着现代化建设的飞速发展,它在工业、国防、医药、卫生、农业等众多领域已广泛开发利用,稀土元素广泛应用于农业生产的各个领域,如施以适当浓度的稀土微肥,能够促使粮食和经济作物提高产量,改善品质^[1]。但由于稀土农用向环境中引入一种未证明为必需的元素,由此造成的环境和生态效应对人类健康的影响,已引起了国内外学者的广泛关注。

因此,研究稀土在农作物中的吸收、分布和积累,对我国稀土农用的风险性评价及预测提供科学依据,具有十分重要的意义。通过对农作物中5个稀土元素(La、Ce、Nd、Y、Gd)的含量分布以及单一稀土的分布规律的研究得到稀土元素在植物中不易迁移,主要集中在根部,果实中含量甚微。根据植物性食品中稀土限量标准(GB14935-94),成人每天稀土限量为12~120 mg,因此食用该果实是安全的。

1 材料与方 法

1.1 试验材料和试验土壤

供试农作物为玉米、水稻和大豆(重庆万州区农业局种子公司提供),化学试剂有硝酸镧、硝酸铈、硝酸钕、硝酸钇及其氧化物等(上海化学试剂总厂生产)。试验土块来源于重庆市开县、云阳及万州的水稻土、石灰岩土、黄棕壤土、紫色土、黑土,它们的pH值分别为7.67,7.59,7.98,7.72,5.04。

1.2 试验方法

1.2.1 农作物样品中稀土的测定方法

玉米、水稻及大豆的根、茎、叶、壳、果实等先用自来水冲数次,然后用蒸馏水清洗3次,在60℃烘箱中鼓风烘干,用不锈钢粉碎机磨碎,其稀土测定方法参照文献[2-3]的测定粮食中稀土含量,稀土显色剂用0.4 g/L三溴偶胂液。

1.2.2 稀土的处理和测定

1) 5种土壤分别取4 kg作为盆栽土壤,加入不同水平的水溶性硝酸稀土(混合稀土1:1:1:1:1)放置2个月后,用醋酸-醋酸钠溶液(pH=4.8)为提取剂,以偶氮氯磷Ⅲ为显示色剂的分光光度法测得土壤中可溶态稀土元素的含量。2) 玉米在5种不同类型土壤中盆栽,以不同稀土浓度处理土壤,施加N、P、K含量相同,到玉米成熟后,对根、叶、茎、玉米籽进行稀土测定;水稻栽培等方法同玉米,只选取用水稻土和黑土为对象,对水稻中稀土进行测定,以水稻土为研究对象,采用pH=4.8的醋酸-醋酸钠(HAc-NaAc)提取水稻土中的可溶性稀土,然后分别施加浓度相同(RE 100 μg/g)的不同单一稀土于提取后的水稻土中,分别得到含La、Ce、Nd、Y、Gd的水稻土,在这些土壤上栽培水稻,待成熟时,测定单一稀土含量。

1.2.3 外源稀土在农作物中浸种

稀土对大豆进行浸种处理,浸种前将种子经2.5% (W/V) HgCl₂溶液消毒,再用不同浓度的稀土溶液浸

* 收稿日期:2003-10-12

基金项目:重庆市自然科学基金资助项目(985135)

作者简介:祁俊生(1964-),男,重庆开县人,重庆三峡学院教授,重庆大学博士研究生,从事生物微量元素的研究。

种 2 h, 然后播种, 并分别在幼苗期、分枝期、鼓粒期、成熟期进行采样, 测定稀土含量, 浸种稀土浓度分别为 0, 100, 500, 1 000, 1 500 $\mu\text{g/g}$ 。

2 结果与分析

2.1 水溶性稀土在土壤中的固定

由于土壤—植物体系是一个非均相复杂体系、环境条件变化较大, 要研究农作物中稀土的分布规律无不与土壤关系密切, 因此有必要对选择土壤稀土背景值以及水溶性稀土在土壤中的固定值进行分析, 其结果见表 1。

表 1 盆栽土壤可给稀土含量和固定率

土壤类型及 pH 值	RE/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (用 RE 处 理土壤)	RE/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (用 HAc - NaAc 提取 RE)	回收率 /%	平均固定率 /%
水稻土 7.67	0	8.31	-	-
	20	12.98	23.4	-
	50	19.62	22.6	-
	80	22.77	18.1	-
	100	24.35	16.0	80.1
石灰岩土 7.59	0	7.46	-	-
	20	14.37	34.6	-
	50	22.89	30.9	-
	80	29.54	27.6	-
	100	32.76	25.3	70.4
黄棕壤 7.98	0	6.62	-	-
	20	9.12	12.5	-
	50	12.57	11.9	-
	80	17.66	13.8	-
	100	20.22	13.6	87.1
紫色土 7.72	0	4.55	-	-
	20	7.47	14.6	-
	50	12.20	15.3	-
	80	17.19	15.8	-
	100	19.45	14.9	84.9
黑土 5.04	0	5.74	-	-
	20	15.10	46.8	-
	50	29.94	48.4	-
	80	47.58	52.3	-
	100	58.54	53.8	49.9

从表 1 知, 随着外源稀土的量增加, 5 种土壤中可溶性稀土的量(用 pH4.8 HAc - NaAc)的大小顺序为: 黄棕壤 > 紫色土 > 水稻土 > 石灰土 > 黑土, 这个顺序与土壤 pH 值高低次序一致, 说明在土壤 pH 范围内 pH 越高, 越有利于土壤对稀土的专性吸附, 因而, 土壤中稀土的可给性越差, 对水溶性稀土的固定率也大, 从下面农作物对稀土的吸收分布来看, 土壤中可给性稀土越差, 农作物中的含量也就越低。

2.2 玉米中稀土元素

用混合稀土处理 5 种土壤进行盆栽玉米, 在玉米

成熟时对根、叶、茎、玉米籽中的稀土进行测定, 结果见表 2。从表 2 知, 玉米在不同类型土壤中栽培, 其稀土含量的大小顺序均有: 根 > 叶 > 根 > 茎 > 玉米籽; 5 种土壤可给稀土的顺序是黄棕壤 > 紫色土 > 水稻土 > 石灰岩土 > 黑土, 玉米中各器官吸收稀土量正好与土壤中可给性稀土的高低一致; 对于同一类型土壤植物中吸收的多少与土壤中可给性的高低一致; 对于同一类型土壤随着外源稀土的增加, 玉米各器官稀土的分布也相应增加, 玉米根部对稀土吸收增加较快, 叶、茎次之, 玉米籽增加不显著, 说明稀土在土壤中不易迁移并主要集中在根部上, 不管外源稀土添加多大量, 也不管是何种类型土壤, 玉米根部中稀土的含量占根、茎、叶、玉米籽中总量的百分数几乎为 80% 左右的定值, 这说明稀土在玉米中的吸收, 分布和积累有自身应有的规律, 可能稀土元素与玉米的蛋白质等有机物形成固定的化合物, 郭繁清等^[4]证实了富稀土植物中稀土定以结合蛋白的方式存在。稀土元素在玉米籽中的含量不论何种土壤以及外源稀土添加多少, 其含量甚微, 在 1.5 ~ 3.5 $\mu\text{g/g}$ 范围内。

表 2 玉米各器官稀土含量

土样	RE 处理	根	叶	茎	玉米籽	根部占总含量的百分数/%
黄棕壤	0	38.33	4.03	3.17	2.64	79.5
	20	46.71	6.12	3.53	2.75	79.0
	50	58.34	7.74	4.68	2.98	79.1
	80	70.95	8.31	4.92	3.05	81.4
	100	78.47	9.87	5.35	3.11	81.0
紫色土	0	35.37	3.71	2.45	2.02	81.2
	20	41.66	4.92	2.87	2.17	80.7
	50	46.93	5.69	3.36	2.21	80.6
	80	52.52	6.77	3.94	3.39	80.0
	100	57.08	7.52	4.30	2.47	80.0
水稻土	0	32.13	3.35	2.10	1.97	81.2
	20	36.70	3.79	2.63	2.01	81.3
	50	42.37	4.04	2.87	2.15	82.4
	80	48.64	4.85	3.42	2.24	82.2
	100	51.77	5.23	3.76	2.37	82.0
石灰岩土	0	30.30	3.15	2.06	1.72	81.4
	20	34.16	3.47	2.28	1.83	81.8
	50	40.12	3.96	2.83	1.91	82.2
	80	45.84	4.27	3.10	1.99	83.0
	100	48.11	4.89	3.37	2.07	82.4
黑土	0	27.40	2.81	1.89	1.50	81.5
	20	29.64	2.96	1.96	1.60	82.0
	50	31.30	3.40	2.42	1.65	80.7
	80	33.27	3.82	2.86	1.79	79.7
	100	35.55	3.97	3.11	1.85	79.9

2.3 水稻中稀土元素

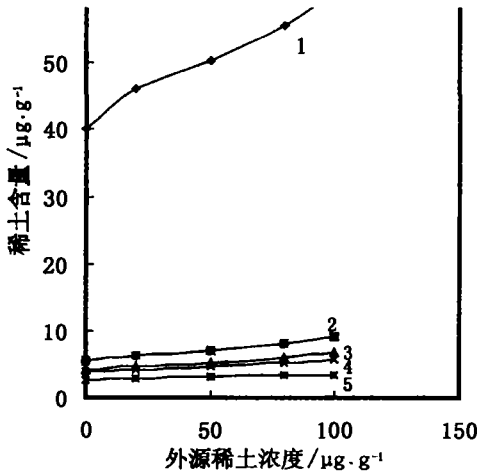
用混合稀土处理水稻土和黑土进行盆栽水稻, 在

水稻成熟时对根、叶、茎、壳、稻米进行分析,所得结果见表3。

表3 水稻各器官稀土含量 $\mu\text{g/g}$

土样	RE 处理	根	叶	茎	壳	稻米	根部占总含量的百分数/%
水稻土	0	40.23	5.60	4.10	3.91	2.52	71.7
	20	46.27	6.38	4.72	4.29	2.93	71.6
	50	50.30	7.15	5.37	4.80	3.15	71.1
	80	55.59	8.20	5.93	5.37	3.30	70.9
	100	60.70	9.11	6.76	5.88	3.49	70.6
黑土	0	32.60	3.67	3.20	2.91	2.21	73.1
	20	35.47	3.78	3.51	3.10	2.33	73.6
	50	40.13	4.22	3.76	3.23	2.57	74.4
	80	46.10	4.59	3.94	3.60	2.94	75.4
	100	49.95	5.28	4.15	3.96	3.20	75.1

从表3和图1知,水稻在不同土壤中水稻各器官稀土的分布均有:根>叶>茎>壳>稻米,两种土壤可给稀土的顺序是水稻土>黑土,因此同一浓度的外源稀土水稻吸收后,水稻土中栽培的水稻各器官分配比在70%~76%相对固定。



1—根;2—叶;3—茎;4—壳;5—稻米

1 水稻土中外源稀土对水稻中稀土的影响分布

2.4 单一稀土在水稻中的分布

经pH4.8 HAc-NaAc反复提取3次,得到几乎不含可溶性稀土的水稻土,然后分别用稀土浓度为100 $\mu\text{g/g}$ 的La、Ce、Nd、Gd、Y处理水稻土土壤,然后进行盆栽水稻,当成熟时测定各个稀土的含量,所得结果见表4。

从表4知,对水稻根部单一稀土的分布规律有:La>Ce>Nd>Y>Gd,对于水稻叶、茎、稻米部位单一稀土的分布为Ce>La>Nd>Y>Gd,这说明轻稀土较重稀土易于被水稻吸收,笔者研究了稀土元素在植物类中药的含量时也发现轻稀土元素较重稀土含量高^[5],

这进一步说明,轻稀土较重稀土易于被植物吸收,从单一稀土看,稀土在根部的吸收仍占主要。

表4 水稻各器官单一稀土含量 $\mu\text{g/g}$

稀土	根	叶	茎	稻米	根部占总含量的百分数/%
La	69.35	9.25	7.70	3.51	77.2
Ce	60.31	12.60	9.37	3.62	70.2
Nd	57.44	8.62	6.97	3.49	75.1
Gd	12.67	4.37	3.56	3.17	53.3
Y	20.50	6.35	4.16	3.26	59.8

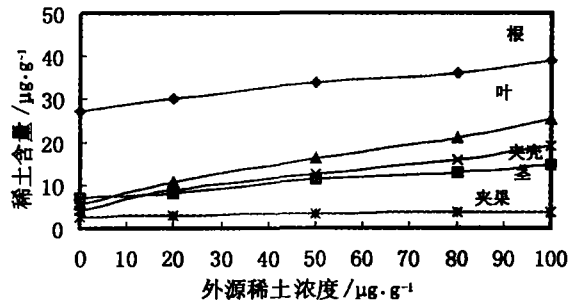
2.5 大豆中稀土元素

以黄棕壤作为盆栽土壤,在春大豆的生长过程中喷施混合稀土,在大豆幼苗期喷施不同浓度的稀土,按每株用10 mL的量,待成熟时测定大豆各部位的值,其结果见表5。

表5 大豆各部位稀土的含量 $\mu\text{g/g}$

处理 RE 浓度	根	茎	叶	夹壳	夹果
0	27.06	6.90	5.64	4.17	2.52
20	30.12	8.23	10.80	8.69	2.94
50	34.00	11.56	16.25	12.50	3.33
80	36.17	12.81	20.90	15.66	3.54
100	39.13	14.70	25.47	19.26	3.67

从表5和图2知,随喷施浓度的增加,大豆各部位稀土的含量分别增加,但相对于对照组增加稀土的量的大小顺序为:叶>夹壳>根>茎>夹果。这种分布情况与用稀土处理土壤得到的大小顺序有点区别,但可食用部分稀土含量增加较小。



2 喷施不同浓度稀土对大豆器官中稀土的影响分布

以黄棕壤作为盆栽土壤,种植春大豆,分别在大豆幼苗期、分枝期、鼓粒期、成熟期以100 $\mu\text{g/mL}$ 稀土液10 mL/株喷施,分别测定其稀土含量,得到不同期稀土相对于对照组增加的量(根27.06,茎6.90,叶5.64,夹壳4.17,夹果2.52)的结果见表6。

表6 大豆相对于对照组各部位稀土的增加值 $\mu\text{g/g}$

生长期	根	茎	叶	夹壳	夹果
幼苗期	11.60	6.97	17.67	13.76	0.99
分枝期	10.12	6.21	15.74	11.89	0.92
鼓粒期	6.29	2.99	11.16	7.30	0.51
成熟期	1.48	0.95	3.50	1.92	0.22

从表 6 和图 3 知,大豆对稀土的吸收在不同生长期是不同的,其吸收的量的大小顺序为幼苗期 > 分枝期 > 鼓粒期 > 成熟期,这一顺序正好与植物生长所需营养一致,说明稀土具有促进生长的作用,也证明具有增产的效果。

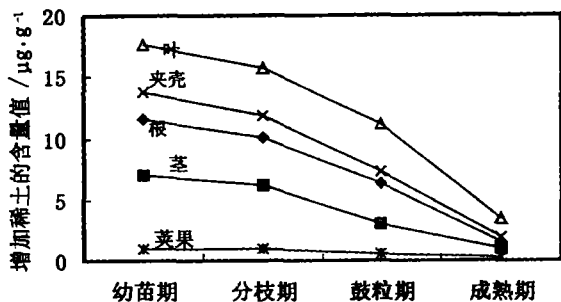


图 3 大豆生长期吸收稀土的增加量分布

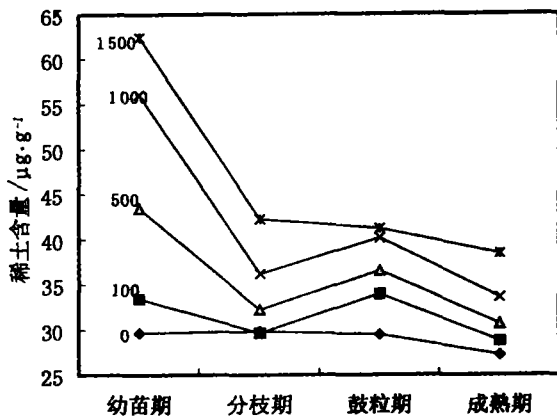
分别用 0, 100, 500, 1 000, 1 500 $\mu\text{g/g}$ 的稀土浓度浸种大豆,不同生长期各器官中稀土元素含量有明显的影响,结果见表 7。

表 7 各部位稀土含量随稀土浓度生长期的变化 $\mu\text{g/g}$

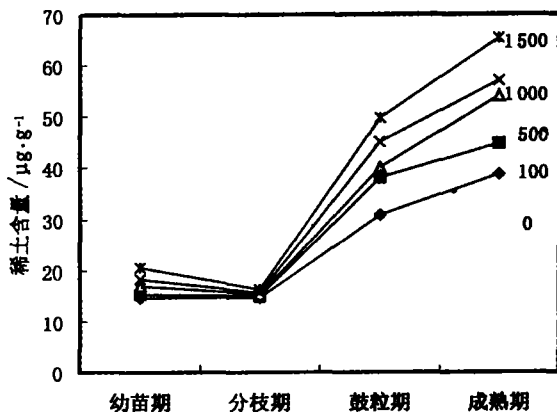
取样		稀土浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$				
		0	100	500	1 000	1 500
幼苗期	根	29.6	33.4	43.5	56.1	62.4
	茎叶	14.7	15.2	17.0	18.3	20.5
分枝期	根	29.8	29.6	32.2	36.2	42.3
	茎叶	14.6	14.8	15.1	15.7	16.4
鼓粒期	根	29.4	33.9	36.5	40.1	41.2
	茎	12.0	12.8	14.4	17.7	19.7
	叶	18.8	25.4	25.6	27.3	30.1
	夹果	1.9	2.3	2.5	3.6	5.4
	夹壳	11.6	13.7	14.9	19.2	21.3
成熟期	根	27.2	28.2	30.7	33.7	38.4
	茎	18.6	19.7	25.6	26.5	29.9
	叶	20.3	25.2	28.4	30.4	35.5
	夹果	2.9	3.1	3.4	4.9	6.2
	夹壳	14.6	15.7	18.0	21.3	24.7

从表 7 和图 4 可以得出,大豆各器官中稀土含量随浸种浓度的升高而增加,由相关分析得知,根的相关性最好,茎叶稍差,通过 t 检验可以看出,处理与对照间差异是极显著的,产生这种情况的主要原因是浸种时,大豆种子能够充分吸收浸种的稀土且浓度高吸收的数量就越多,从而使大豆体内的含量呈正相关。

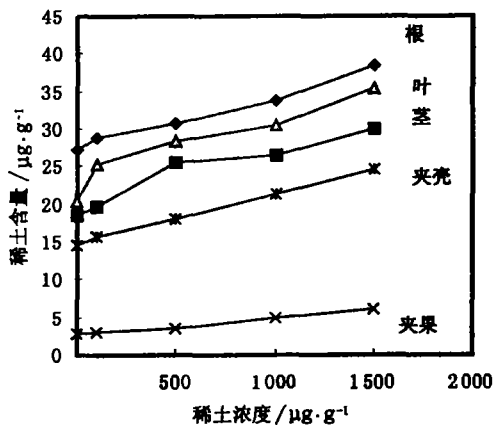
从表 7 和图 4 知,大豆吸收稀土大部分富集于根中,其次是叶,转迁到果实中的稀土大部分沉积到夹壳中而夹果中含量极少,稀土在各器官中的分配规律为根 > 叶 > 茎 > 夹壳 > 夹果。因此,对于大豆不论是喷施还是拌种,其中食用部分——夹果中稀土的含量均未超过食品卫生标准,食用是安全放心的。



(a) 浸种大豆根中稀土分布



(b) 浸种大豆茎叶中稀土分布



(c) 浸种对大豆成熟各器官稀土分布

图 4 稀土含量值分析结果

3 结 论

1) 5 种土壤用外源稀土进行处理,得到土壤中可给性稀土量(pH4.8 HAc - NaAc 提取的稀土),随外加量的增加而相应增加,可给稀土的能力大小顺序为黑土 > 石灰岩土 > 水稻土 > 紫色土 > 黄棕壤,土壤的 pH 值越高,土壤可给稀土的能力就越差,农作物吸收率也越差。

2) 玉米各器官吸收稀土量的大小顺序正好与土壤可给性稀土量的大小顺序一致,说明稀土在植物中的吸收与土壤类型有关。对于同一类型土壤随外源稀土的增加,玉米各器官稀土的分布量也相应增加,玉米根部增加较快,叶、茎次之,玉米籽不显著。即:根>叶>茎>玉米籽,说明稀土的吸收累积主要在根部,在玉米籽中的积累较少,其含量在1.5~3.5 μg/g范围内。

3) 稀土在水稻各器官的分布有:根>叶>茎>壳>稻米。稻米中的含量在2.20~3.50 μg/g范围内。

4) 单一稀土在水稻各器官的分布规律为:对于根部为La>Ce>Nd>Y>Gd,对于叶、茎、稻米中稀土分布规律为Ce>La>Nd>Y>Gd,轻稀土较重稀土易被水稻器官吸收。

5) 对于喷施大豆各器官稀土分布规律为根>叶>茎>壳>夹果,相对于对照组各器官增加稀土的含量顺序为叶>夹壳>根>茎>夹果,大豆在不同生长期吸收稀土的能力大小顺序为幼苗期>分枝期>鼓粒期>成熟期。

6) 浸种大豆稀土在各器官中的分布规律为:根>叶>茎>夹壳>夹果。

7) 稀土元素被农作物吸收后,按一定规律分布在植株各部位,其中大部分积累在根部,仅有少量的稀土分布在植株的地上各部分。这可能与外源稀土主要在土壤表层积累有关^[6]。

8) 农作物对稀土元素的吸收及积累量与喷施、拌

种和拌土的稀土浓度、pH值、土壤类型等有较大的关系。

9) 无论采用何种方法施加外源稀土,其农作物可食用部分中稀土的积累较少,未超过国家食品卫生标准,食用后对人体无害。

从以上的结论知,根和叶中的稀土含量都较高,这就给农田稀土的施用方法提供了一种参考:浸种、喷施或根施。但实际中,应该是几种方法相结合,其中喷施的方法,更有利于植物吸收、利用稀土。因此,稀土作为肥料是安全的,可靠的。

参考文献:

- [1] 王宪泽. 稀土农用的效果、影响因素及其作用的生理基础[J]. 稀土,1994,15(1):47-49.
- [2] 冉勇,刘铮. 三氯偶氮胂分光光度法测定土壤中的可给稀土含量[J]. 分析化学,1993,21(3):370.
- [3] 李清娟,严瑞娣. 三溴偶氮胂光度法测定粮食中稀土含量[J]. 稀土,1998,9(2):45-48.
- [4] 郭繁清,王玉琦,孙景信,等. 天然植物铁芒萁叶中稀土元素结合蛋白质的初步研究[J]. 核化学与放射化学,1996,18(3):133-138.
- [5] 祁俊生. 稀土元素与中药药性关系研究[J]. 计算机与应用化学,2000,17(1-2):181-182.
- [6] 庞欣,王东红,彭安. 稀土元素在土壤中迁移、转化模型的建立及验证[J]. 环境化学,2002,21(4):329-335.

Study on Absorption Distribution of Rare Earth Elements in Crops With Rare Earth Fertilizer

QI Jun-sheng^{1,2}, FU Chuan¹, WANG Yu-ling¹

(1. Department of Chemical Engineering, Chongqing Three Gorges University, Wanzhou 404000, China;

2. College of Bioengineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The absorption and content distribution of 5REs (La, Ce, Nd, Y and Gd) in 3 species of crops (corn, paddy and soybean) have been studied. The results show that there exists the positive relationship between capability of rare earth elements being absorbed by crops and available rare earth elements in soil. Generally, content distribution of rare earth elements in crops are root > leaf > stem > fruit. Distribution of unitary rare earth elements in root is La > Ce > Nd > Y > Gd, and in leaf, stem and fruit is Ce > La > Nd > Y > Gd. It is proved that light rare earth elements absorbed are easier than heavy rare earth elements. In addition, capability of rare earth elements absorbed in crops growing is seedling > ramification > maturity. In a word, the data of pot experiment show that most of bioaccumulation in root. Thus, it is helpful to agricultural application of rare earths.

Key words: rare earths; crops; absorption; distribution

(编辑 李胜春)