

# 稀土元素在土壤环境和植物中的分布

李德成<sup>1</sup>, 王东红<sup>1</sup>, 黄圣彪<sup>1</sup>, 王晓辉<sup>2</sup>, 彭 安<sup>1</sup>

(1. 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 100085;

2. 黑龙江省农业环境保护监测站, 黑龙江 哈尔滨, 150036)

**摘要:** 通过模拟块地试验, 初步研究了外源稀土元素在土壤环境(径流、土壤水溶液和表层土壤)和小麦中的浓度分布。试验发现, 各样品中的稀土元素分布模式均与土壤的相近, 土壤中稀土元素的含量和分布影响其它样品中稀土元素的含量和分布; 土壤环境样品和小麦样品中的稀土元素浓度随稀土施用量的提高而有不同程度的增加, 这些样品中的稀土元素的浓度与稀土的施加量存在一定的剂量关系。

**关键词:** 稀土元素; 土壤环境; 小麦; 分布

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 1000-0267(2001)04-0193-03

## Distribution of Rare Earth Elements in Soil Environment and Wheat

LI De-cheng<sup>1</sup>, WANG Dong-hong<sup>1</sup>, HUANG Sheng-biao<sup>1</sup>, WANG Xiao-hui<sup>2</sup>, PENG An<sup>1</sup>

(1. SKLEAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085 China

2. The Station for Agricultural Environmental Protection & Monitoring of Heilongjiang Province, Harbin 150036 China )

**Abstract:** A plot experiment was conducted to reveal distribution of rare earth elements (REEs) in soil environment and wheat, respectively. The results showed that distribution patterns of REEs in wheat, groundwater and runoff were similar to that in soil. In addition, the concentrations and distributions of REEs in wheat, groundwater and runoff were affected by the contents of the elements studied in the tested soils. The REEs concentrations in soil environmental and wheat samples were increased as the increased amounts of REEs applied on the soils. A correlation between REEs in these water and grain samples and those applied doses was observed.

**Keywords:** rare earth elements; soil environment; wheat; distribution

随着稀土资源的不断开发和在现代工业及日常生活中的广泛应用, 越来越多的稀土元素通过不同途径进入环境。特别是自从有文献报道稀土元素可以促进植物生长以来, 稀土元素开始被用于农业生产。尤其在中国, 近十几年来, 稀土元素作为微量元素肥料而在农业上广泛应用。虽然已有很多文献报道稀土元素可以提高作物产量、改善作物的品质<sup>[1-3]</sup>, 但是也有一些文献报道了由于稀土暴露于环境中而导致的负面影响<sup>[4,5]</sup>。因此对稀土元素, 特别是农用稀土元素在环境中的分布的研究, 确定其在环境中的归宿并最终对农用稀土对生态环境和人类健康的影响作出评价具有非常重要的现实意义。

目前, 稀土大规模农用后其环境行为和生态毒理效应已引起关注, 且对中国不同地区土壤和天然水体中稀土元素的含量和分布进行过大量的研究<sup>[6-10]</sup>。但关于农用稀土在比较完整的生态系统中的去向、浓度

收稿日期: 2000-10-28

基金项目: 国家自然科学基金资助重大项目: 29890280-1(1)

作者简介: 李德成(1966—), 男, 现在中国科学院生态环境研究中心读环境科学的博士学位, 主要从事农用稀土的环境行为研究。

分布、生态毒理及生态效应方面的研究相对较少。本试验通过一个模拟块地试验, 研究在不同浓度处理条件下稀土元素在地表径流、土壤水、小麦植株以及土壤中的含量和分布。希望对稀土元素在同一类型土壤生态系统中的环境行为有一个大致的了解。最终为农用稀土的环境风险性评价提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 块地设计

试验块地选择在北京北郊(生态环境研究中心院内), 土壤质地为华北平原潮土, 其基本理化性质是: pH(水: 土 = 2.5:1) 为 8.32、有机质 16.0 g·kg<sup>-1</sup>、粘粒含量 (<0.002 mm) 为 364.0 g·kg<sup>-1</sup>、阳离子代换量(CEC) 10.32 cmol(+)·kg<sup>-1</sup>。实验前划分成 4 块, 其中一块为对照(CK), 另 3 块为实验组(I、II 和 III), 每块面积为 15 m<sup>2</sup>。各块地的稀土元素的土壤背景值见表 1。在块地两侧构造两条排水沟, 并分别与蓄水池相连。块地上种植冬小麦(品种为: 品 7)。在小麦拔节期分别按稀土浓度为 0、1.5、7.5 和 37.5 mg·kg<sup>-1</sup>

的施用量一次性均匀地浇施于实验地表(稀土样品由国家有色金属研究院稀土农用中心提供);为采取土壤水样,在每块地中间放置3根土壤水采样器,采集土壤水的深度分别为20、40和60cm。在小麦的生长期间收集土壤水样品;在小麦成熟后,采集小麦植株和0—20cm的土壤表层样品。以上采集的样品经处理后,保存备用。

表 1 实验田稀土元素背景值( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

Table 1 Background values of rare earth elements in the tested soils( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

元素	处理			
	CK	I	II	III
Y	17.67	16.16	16.59	17.58
La	29.65	30.84	30.73	28.16
Ce	62.74	64.53	65.24	58.20
Pr	7.27	7.48	7.41	6.70
Nd	27.04	28.81	28.67	25.47
Sm	4.88	4.99	5.26	4.77
Eu	1.07	1.26	1.10	0.99
Gd	5.04	5.41	5.40	5.24
Tb	0.65	0.73	0.73	0.62
Dy	3.68	4.68	4.20	3.70
Ho	0.71	0.81	0.85	0.67
Er	2.13	2.50	2.32	2.04
Tm	0.32	0.33	0.35	0.30
Yb	1.98	2.45	2.39	1.96
Lu	0.30	0.35	0.31	0.28
合计	165.13	171.33	171.55	156.69
La/Ce	0.47	0.48	0.47	0.48
La/Sm	6.08	6.18	5.84	5.90

## 1.2 样品处理与分析方法

在小麦生长期,在能够形成地表径流的较大降雨后,收集地表径流;降雨后,利用负压通过土壤水采样器采集不同深度的土壤水;小麦成熟后,采取小麦和0—20cm的土壤样品,干后,研磨过筛,备用。

土壤水样经0.45μm微孔滤膜过滤,定容,待测。径流样品摇匀后,取一定量样品,蒸干后加三酸(2mL HNO<sub>3</sub>+1mL HClO<sub>4</sub>+1mL HF),用美国CEM公司生产的MDS-2000微波消解仪进行高压消解。小麦和土壤样品的消解与径流蒸干样消解的方法相同。

以上各样品中的稀土元素含量用ICP-MS(VG Plasma Quard-3)测定。操作条件见表2。10ng·mL<sup>-1</sup>的<sup>115</sup>In作为内标。试验中所用试剂均为优级纯。

## 2 结果与讨论

### 2.1 径流中稀土元素的浓度分布

将实验获得的径流中稀土元素浓度的数据通过球粒陨石中稀土元素的含量<sup>[11]</sup>进行球粒陨石归一

表 2 等离子体质谱仪测定参数

Table 2 Detecting parameters in plasma mass-spectrometry

ICP system	
Forward Power	1 350 W
Reflected Power	<5 W
Coolant argon flow rate	14 L·min <sup>-1</sup>
Auxiliary gas flow rate	0.9 L·min <sup>-1</sup>
Nebulizer gas flow rate	0.8 L·min <sup>-1</sup>
Sample uptake rate	1.0 mL·min <sup>-1</sup>
Sampling depth	15 mm
Mass spectrometer	
Sampler (nickel) orifice	1.0 mm
Skimmer (nickel) orifice	0.7 mm
3rd stage pressure	1.7 × 10 <sup>-1</sup> mPa
Data acquisition	Range-scanning mode
Mass range	M/z 88—175
Total acquisition time	60s

化,并以稀土元素的原子量绘图,见图1。从图1可以看出,径流中的稀土元素以轻稀土为主,在3个处理中,各稀土元素的含量均高于对照。这是由于地表径流中含有大量的地表土壤中的细小土壤颗粒,而不同处理的地表土壤中的稀土元素含量不同所致。

### 2.2 土壤水溶液中稀土元素的浓度分布

在小麦的生长期共采集到4次土壤水溶液样品。取4次不同深度的样品数据的平均值绘图2。从图2中可以看出,各处理土壤水溶液稀土元素的含量在40cm和60cm的深度中与对照的差异不明显,但从20cm深度的稀土元素含量来看,各处理的稀土元素的含量均高于对照,尤其以处理Ⅱ和Ⅲ最为显著。说明加大稀土元素的施用浓度,在本实验处理的浓度范围内,可以提高表层土壤中可溶态稀土元素的含量,进而使土壤水溶液中的稀土元素浓度提高。

### 2.3 稀土元素在植物体中的分布

不同处理的小麦地上部样品中,稀土元素除Sm和Eu以外,其它均有不同程度的提高(见图3),其中尤其以La、Ce、Pr和Nd最为明显。小麦体中的这些稀

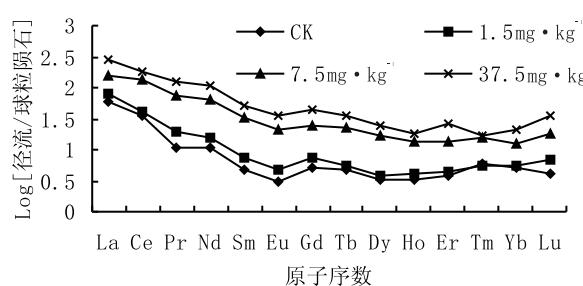


图 1 径流样品中稀土元素含量校正值

Figure 1 Corrected values of contents for rare earth elements in runoff samples

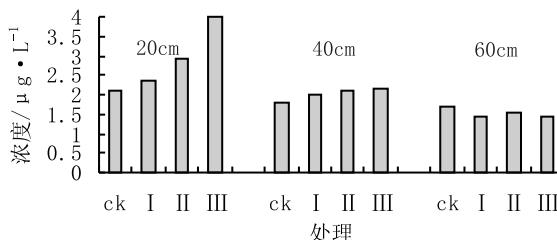


图 2 各处理土壤水溶液在不同深度的稀土元素含量

Figure 2 Contents of REEs in aqueous solutions extracted from the treated soils at various depth

土元素的含量与稀土的施用量有一定的剂量关系, 稀土元素的分布也是以轻稀土元素为主。图 3 中元素 Sm 和 Eu 并没有随处理浓度的提高而随之升高, 其原因有待于进一步的实验、分析去确定。

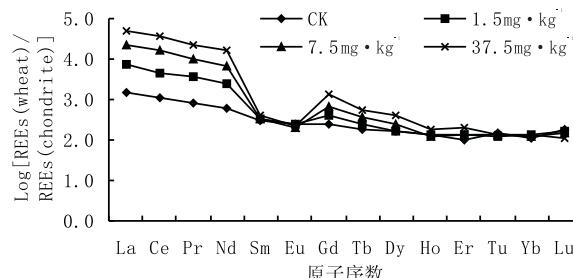


图 3 小麦样品中稀土元素含量校正值

Figure 3 Corrected values of contents for rare earth elements in wheat samples

## 2.4 土壤中稀土元素的浓度分布

稀土元素在土壤中的分布模式与在其它样品中的基本相近, 即稀土元素的含量是从 La 到 Lu 逐渐降低的趋势, 并且主要以轻稀土元素为主。由于土壤是其它样品的源, 因此土壤中稀土元素的分布和含量将影响其它样品中的稀土元素的分布和含量。由图 4 能够看出, 处理 II 和处理 III 的稀土元素含量明显高于 CK, 而处理 I 的稀土元素含量与 CK 的差异不明显。说明增加土壤中稀土元素的施加量, 在较低浓度时, 即实际应用浓度  $1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (稀土碳铵复混肥料文集. 1996. 123—137), 土壤中稀土元素的浓度与对照看不出明显的差异, 而当稀土的施加量增加较大时, 如施加浓度为  $7.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $37.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 土壤稀土元素的含量将随之增加。这表明如果按现在的浓度施用稀土, 那么若干年后, 稀土将在土壤中积累, 这必将对生态环境带来影响。

## 3 结 论

对土壤水溶液中稀土元素含量来说, 仅在 20 cm 深度各处理存在明显的差异, 其它深度不明显。小

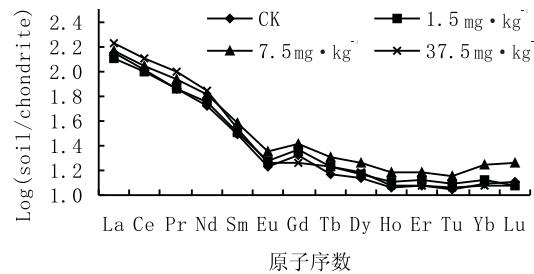


图 4 土壤中稀土元素的含量校正值

Figure 4 Corrected values of contents for rare earth elements in soil samples

麦、土壤径流和土壤中稀土元素的分布相似, 均是以轻稀土元素为主, 稀土元素的含量随原子序数的增加而减少; 且除土壤样品中处理 I 和 CK 外, 这 3 种样品中的稀土元素在各处理中均存在一定的差异, 即稀土元素的含量与处理中稀土的施加量成一定的剂量关系。

土壤中稀土元素的含量和分布将直接影响各环境样品和植株中的稀土元素的含量和分布特征。按目前稀土在稀土碳铵复混肥料中的施用浓度, 若干年后, 其将在土壤中积累, 这对生态环境必然会带来一定的影响。影响的程度如何需要做进一步深入、细致的研究。

## 参 考 文 献:

- [1] 郭伯生. 农业中的稀土 [M]. 北京: 农业科学出版社, 1988. 55 – 60.
- [2] 徐光亮. 稀土元素化学稀土(第二版) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 上册.
- [3] Brown H P, Rathjen A H and Tribe D E. Rare earth elements in biological systems [A]. In: Handbook on the physics and chemistry of rare earths [C]. Eds. K A Gschneidner Jr. And L Eyring. Elsevier Science Publishers B. V. 1990. 423 – 424.
- [4] Sabbioni E, Pietra R, Gaglione P, Vocaturo G, Colombo F, Zanoni M, Rodi F. Long – term occupational risk of rare earth pneumoconiosis [J]. *Sci Total Environ*, 1982, 26: 19 – 32.
- [5] Sax NI. Dangerous properties of industrial materials. New York: Van Nostrand Reinhold, 1984. 2 358 – 2 368.
- [6] 彭 安, 王子健. 稀土环境化学研究的近期进展 [J]. 环境科学进展, 1995, 3(4): 22 – 32.
- [7] 章 申, 王立军, 张朝生, 等. 中子活化分析技术和稀土元素环境生物地球化学 [A]. 现代核分析技术及其在环境科学中的应用, 北京: 原子能出版社, 1994. 199 – 142.
- [8] 倪嘉缵. 稀土生物无机化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1995. 59 – 96.
- [9] 丁维新. 中国土壤中稀土元素的概况 [J]. 稀土, 1995, 15(6): 44 – 48.
- [10] Olmez I, Gordon G E. Rare Earth: Atmospheric signatures for oil – fired power plants and refineries [J]. *Science*, 1985, 229(4717): 966 – 969.
- [11] Evensen N M, Hamilton P J and O' Nions R K. Rare earth abundance in chondritic meteorites [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42: 1 199 – 1 212.