

农用稀土对大田玉米中稀土元素分布的影响

徐星凯¹, 王子健²

(1.中国科学院大气物理研究所 LAPC 室, 北京 100029; 2.中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:以潮土为例,采用田间试验方法,研究了农用稀土施加后不同时期大田玉米体内 16 种稀土含量的变化。结果表明,所施稀土很快地被玉米根系吸收并运移到地上部分。根系中稀土含量存在显著的剂量-效应关系,并不随玉米生育期而发生明显变化,但玉米生长可显著影响到地上部分稀土的分布,尤其在低剂量稀土作用时。稀土肥料施用后玉米体内单一稀土含量依根系>叶>茎>籽实的顺序减少;玉米体内 La 的吸收和运移明显快于 Ce 和 Sm,并随生育期而发生变化;土壤中 Gd 较容易被玉米根系吸收并转移到地上部分。在此实验条件下,农用稀土施加后玉米体内单一稀土的吸收和运移具有选择性,随玉米生育期而发生变化;根系中单一稀土(如 La、Ce 和 Sm)的选择性积累可能存在一种动态平衡。

关键词:农用稀土; 玉米; 选择性吸收; 剂量-效应关系; 潮土

中图分类号:S143.7 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2005)06-1100-04

Distributions of Rare Earth Elements in Field-Grown Maize After Application of Rare Earth-Containing Fertilizer

XU Xing-kai¹, WANG Zi-jian²

(1.LAPC, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2.Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: The distribution of 16 rare earth elements (Sc, Y and 14 lanthanide elements) in field-grown maize during different stages was studied upon addition of rare earth-containing fertilizer to a luvisol soil. It was found that the translocation of individual rare earth was rapid from maize roots to plant tops. There was a significant dose-dependent relation of the accumulation of individual rare earth in roots, and it was not variable with growth of maize. However, the maize growth can significantly affect the distribution of individual rare earth in the plant tops, particularly at low dosages of rare earths. Concentrations of individual rare earth in the plant decreased in an order of roots leaf stem grain. The accumulation and transport of lanthanum in maize was apparently greater than that of Ce and Sm, and it varied with the maize growth. Gd in the soil was easily taken up by maize roots and transferred from roots to plant tops. Under experimental conditions, selective accumulation and translocation of individual rare earth (e.g. La, Ce, Sm) were thus present in maize and it varied with maize growth. It was found that the accumulation in the roots seemed to be in dynamic equilibrium.

Keywords: dose-dependent accumulation; luvisol; maize; rare earth-containing fertilizer; selective accumulation

稀土肥料施用具有较高的经济效益,在农业上广泛施用可能导致稀土在环境中分散和生物聚集,影响稀土从食物链向人体转移。稀土喷施后能通过叶表面进入植株,但稀土通常通过根系吸收进入植株体内。

植株中稀土含量是变化的,依赖于植株种类及其生境^[1,2];在稀土富集土壤上的植株中稀土含量较高^[3]。多数文献报道自然条件下植株中稀土的分布^[1-3],很少涉及土施农用稀土时田间植株中稀土吸收与运移,尤其是籽实中稀土含量。本文以潮土为例,阐述土施稀土后田间玉米中稀土分布及其运移,分析稀土生物富集的剂量-效应关系。这对于合理评价农用稀土的生态环境效应,尤其是籽实的安全性具有重要意义。

收稿日期:2005-01-25
基金项目:国家自然科学基金重大项目(29890280);中国科学院引进国外杰出人才项目
作者简介:徐星凯(1969—),男,研究员,博士,主要从事陆地碳氮行为和重金属环境化学的研究。E-mail:xingkai_xu@yahoo.com.cn

1 材料与方法

1.1 稀土肥料

中国稀土农用中心提供稀土肥料, 商品名"常乐", 主要由轻稀土组成。该肥料通常是由硝酸溶解含稀土的尾矿石所制备, 60%以上为硝酸根和水分^[4]。ICP-MS 测定该肥料各稀土含量^[5], 结果参见文献[6]。

1.2 田间试验设计与实施

野外试验地位于北京市北郊昌平农业实验基地, 属主要农业区。供试作物为玉米, 供试土壤为平原潮土, 试验区前茬作物为大豆。按常规方法^[7]测定土壤主要物理和化学特性, 结果参见文献[6]。土壤中稀土含量的背景值, 根据 John 等^[5]消化样品, ICP-MS 测定其结果并列于 Xu 等^[8]。

田间试验含不同稀土剂量 6 个处理, 4 次重复, 共 24 个小区, 采用正交实验设计方式布置。每小区面积 $4.4\text{ m} \times 4.4\text{ m}$, 均有 8 条垄供播种, 并有面积 $4.4\text{ m} \times 1.2\text{ m}$ 的隔离带, 可减轻处理间的交叉污染。稀土肥料溶于 pH6.0 的水中, 配制成一系列的稀土溶液。在播种 45 d 后玉米进入旺盛的生长阶段施用稀土。假设稀土与表层土壤混合, 施加稀土剂量分别为 0、1、5、10、50 和 $80\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 风干土, 相当于 0、2、10、20、100 和 $160\text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。为了减少稀土施入土壤的不均性, 同体积的稀土溶液施入各小区每株玉米根部。以尿素形式加入相应 N 量来弥补稀土肥料施用后所引起 N 量的边际效应。

1.3 植株样品采集与处理

在稀土施用前, 采集田间 24 个小区内植株样品, 分根系和地上部分。在施稀土 10 d 后和玉米成熟期(稀土施用后 2 个多月), 在小区内按"S"型采集植株样品。前者分根系和地上 2 部分; 后者分根、茎、叶和籽实 4 部分。所有样品均按下述顺序洗涤: 自来水, 0.01% 硝酸溶液, 自来水和蒸馏水。洗涤完毕后, 植株样品均在 80°C 下杀青, 烘干后粉碎、过筛备用。

1.4 植株稀土含量的测定

以硝酸为介质的消化程序最适宜 ICP-MS 分析, 具体消化植株样品方法参见文献[8], 最终消化液用于 ICP-MS 分析稀土种类及其含量; Xu 等^[8]分析该测定方法的精确度和准确度。

1.5 数据统计分析

所有数据均以植株干重为基准。玉米各部分中稀土含量均通过陨石中稀土含量^[9]进行归一化处理($\log(\text{REm}/\text{REc})$), 其中 REm 为植株中稀土含量, REc 为陨

石中稀土含量, 并以稀土原子量绘图。通过稀土施用后植株中稀土含量与未施稀土(对照)的比值, 计算各处理玉米中稀土含量的富集倍数。各处理植株中稀土含量及富集倍数平均数的显著性检验, 利用 STATISTICA 统计软件(版本 4.5)测试, 设置可信度 95%。

2 结果与分析

2.1 稀土施加后不同时间玉米体内稀土含量

通过分析发现稀土施用前田间 24 个小区植株中稀土含量变化甚微, 显示各小区条件相似。施稀土 10 d 后玉米体内稀土含量归一化如图 1。当稀土剂量高于 $10\text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 地上部分甚至在 $2\text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时已出现轻稀土显著富集, 见图 1a; 根系中所有轻稀土含量均出现显著富集, 见图 1b。随稀土剂量增加, 玉米中轻稀土含量显著增加, 但在剂量为 100 和 $160\text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时未见显著性差异。在稀土剂量小于 $20\text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 玉米地上部分中稀土含量的富集倍数明显高于根系($P < 0.05$)。因此, 此试验条件下玉米根系吸收的稀土很快地转移到地上部分。这与 Ichihashi 等^[1]报道根系吸收的稀土以较快方式运移到叶中相一致。

在稀土剂量为 $10\text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 玉米根系和地上部分中 Gd 和稀土总量均出现显著富集, 但当剂量增至 100 和 $160\text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 未见显著性差异, 从而显示玉米对稀土的吸收可能存在一种饱和现象。这与植株对高剂量稀土的不良反应所表现的自我保护机制有关^[10]。

成熟期玉米植株稀土含量归一化如图 2。成熟期

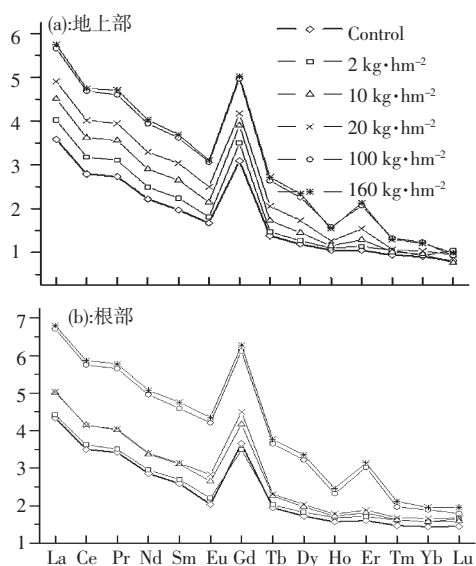


图1 施稀土 10 d 后玉米植株稀土含量校正值

Figure 1 Log (REm/REc) of rare earths in maize at 10th day after application of rare earths

玉米根系中稀土含量的剂量-效应相似于稀土施加 10 d 后的现象,见图 2 d。这显示不同暴露时间对玉米根系中稀土含量的剂量-效应关系无明显影响。在剂量小于 $20 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时,成熟期玉米茎、叶和籽实中稀土含量无显著富集(图 2a,b,c),明显不同施稀土 10 d 后的现象。与稀土剂量 $2 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 相比,在剂量为 $20 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时开始出现叶中 La、Ce 和稀土总量以及籽实中轻稀土总量的富集倍数显著增加($P < 0.05$);当施用量增至 $100 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时,叶、茎和籽实中多数轻稀土和 Gd 含量均出现显著富集($P < 0.05$)。

总之,在玉米生长期,稀土从根系向地上部分运移的情况是变化的。施用稀土后玉米植株中稀土含量排序为根系 $\gg$ 叶 $>$ 茎 $>$ 籽实。

2.2 玉米体内 Gd 含量异常现象

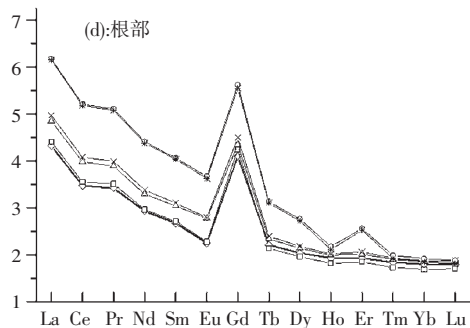
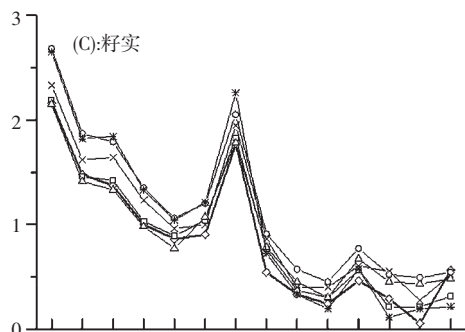
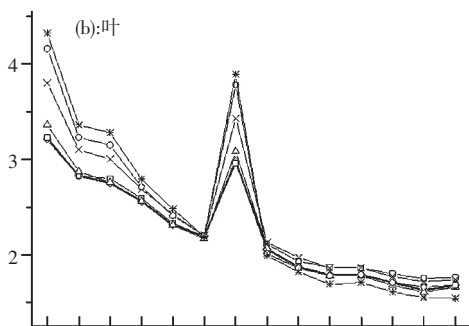
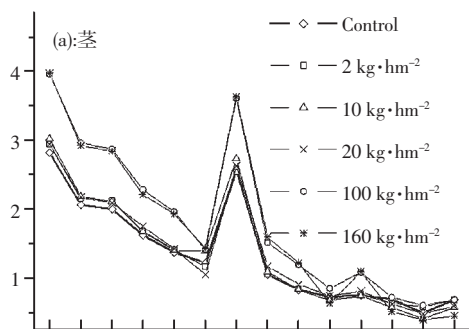


图 2 稀土施加后成熟期玉米植株稀土含量校正值

Figure 2 Log (REm/REc) of rare earths in maize at maturity stage after application of rare earths

植株种类及生境可影响稀土在植株中吸收与运移,从而引起生长在不同土壤上植株中稀土含量的分异^[1,2]。植株内单一稀土含量的异常,通常根据土壤中稀土含量来判断。已阐述植株中 Ce 和 Eu 含量的异常,依植株种类和土壤类型而变化^[1,2,11],鲜见报道植株体内重稀土含量的异常现象。

由图 1 和 2 可见,生长在此试验地上的玉米具有 Gd 正异常现象。施稀土 10 d 后,在剂量高于 $10 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时玉米根系和地上部分中 Gd 含量的富集倍数显著增加;随稀土剂量增加,成熟期各处理玉米植株 Gd 含量校正值的增加程度与多数轻稀土相似。由于稀土肥料中多数轻稀土含量(如 La、Ce、Pr 和 Nd)相当于 Gd 含量 10 倍多^[6],土壤中 Gd 易被玉米吸收并从根系转移到地上部分,具体原因有待研究。尽管如此,植株 Gd 正异常可值得考虑作为土壤污染水平的一个指标。

2.3 玉米植株单一稀土选择性富集

土壤中 La/Ce 和 La/Sm 比值相对稳定,常用来定量阐明轻稀土的选择性富集。所用稀土肥料 La 和 Ce 含量均高于其他稀土^[6],这里采用 La/Ce 和 La/Sm 来阐明稀土施加后玉米植株 La 选择性富集,图 3 是施用稀土 10 d 后玉米根系和茎叶 La/Ce 和 La/Sm 值。从图中可以看出施稀土 10 d 后玉米根系和茎叶 La/Ce 和 La/Sm 比值相似,随剂量增加而增加,在剂量增至 $100 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时,玉米植株 La/Ce 和 La/Sm 比值分别增至 3.0 和 150,显著高于 $2 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的处理($P < 0.05$)。由于稀土肥料 La/Ce 和 La/Sm 比值分别低于 1.0 和 8.0^[6],玉米植株中 La 的吸收和运移明显快于 Ce 和 Sm。

图 4 是施用稀土后成熟期玉米 La/Ce 和 La/Sm 值。从图中可见成熟期玉米根系和地上部分(茎、叶和籽实)中 La/Ce(图 4a)和 La/Sm 比值均随稀土剂量增加

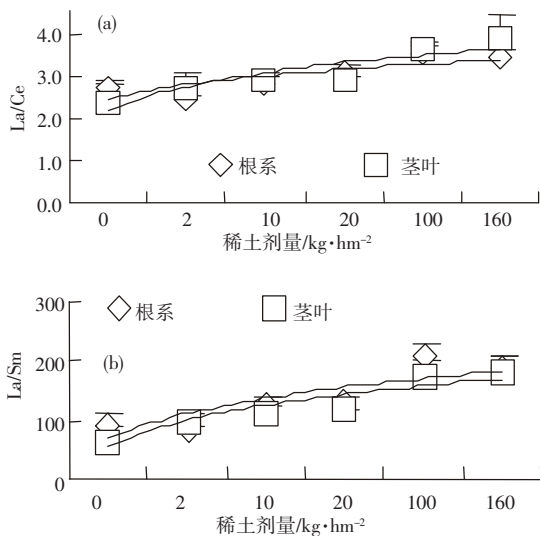


图 3 施稀土 10 d 后玉米 La/Ce(a)和 La/Sm(b)

Figure 3 Concentration ratios of La/Ce(a) and La/Sm(b) in maize at 10th day after application of rare earths

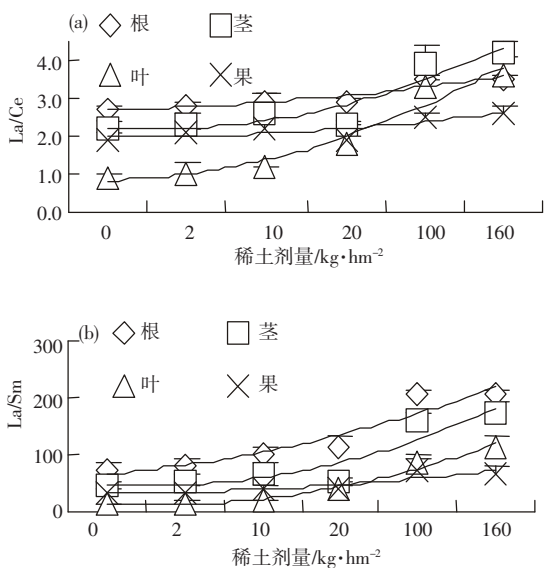


图 4 稀土施加后成熟期玉米 La/Ce(a)和 La/Sm(b)

Figure 4 Concentration ratios of La/Ce(a) and La/Sm(b) in maize at maturity stage after application of rare earths

而增大。根系中 La/Ce 和 La/Sm 比值比地上部分高,尤其是 La/Sm,这有别于施稀土 10 d 后的现象。成熟期玉米根系中 La/Ce 和 La/Sm 比值与施稀土 10 d 后无显著差异,从而显示此条件下玉米根系中稀土(如 La、Ce 和 Sm)的选择性富集可能存在一种动态平衡状况。成熟期玉米叶和茎中 La/Ce 和 La/Sm 随稀土剂量增加而增加的程度均比籽实大,可以说明稀土肥料施加后,La 在玉米植株不同部位具有不同选择性富集,

在籽实中富集程度最低。

3 结论

施用稀土肥料可使稀土很快地被玉米根系吸收并运移到地上部分。根系中单一稀土含量存在剂量-效应关系,但不随玉米生育期而发生明显变化;玉米生长可明显影响到地上部分稀土的分布,尤其在低剂量作用下。玉米体内单一稀土含量依根系>叶>茎>籽实的顺序减少;土壤中 Gd 较容易被玉米吸收并从根系转移到地上部分,原因有待研究。稀土施加后玉米体内 La 的吸收和运移明显快于 Ce 和 Sm,并随生育期而发生变化。根系中稀土(如 La、Ce 和 Sm)的选择性富集可能存在一种动态平衡状况。

参考文献:

- [1] Ichihashi H, Morita H, Tatsukawa R. Rare earth elements in naturally grown plants in relation to their variation in soils [J]. *Environ Pollut*, 1992, 76: 157-162.
- [2] Wytenbach A, Furrer V, Schleppi P, et al. Rare earth elements in soil and in soil-grown plants[J]. *Plant Soil*, 1998, 199: 267-273.
- [3] Miekeley N, Casartelli E A, Dotto R M. Concentration levels of rare earth elements and thorium in plants from the Morro do Ferro environment[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1994, 182: 75-84.
- [4] Brown P H, Rathjen A H, Graham R D, et al. Rare earth elements in biological systems. In: Gschneidner Jr K A & Eyring L Eds. *Handbook on the Physic and Chemistry of Rare Earths* [M]. *Amsterdam: Elsevier*, 1990. 423 - 452.
- [5] John R D, Owen B, Andrew F, et al. Atomic spectrometry update - Environmental analysis[J]. *J Anal At Spectrom*, 1998, 13: 1-56.
- [6] 徐星凯, 王子健. 农用稀土施用对潮土磷吸附特性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(5): 905-908.
- [7] KIM H T. *Soil Sampling, Preparation and Analysis*[M]. New York: Marcel Dekker, Inc. 1995.
- [8] Xu X K, Zhu W Z, Wang Z J, et al. Accumulation of rare earth elements in maize plants (*Zea mays* L.) after application of mixtures of rare earth elements and lanthanum[J]. *Plant Soil*, 2003, 252: 267-277.
- [9] Evensen N M, Hamilton P J, O' nions R K. Rare earth abundances in chondritic meteorites[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42: 1199-1212.
- [10] Diatloff E, Smith F W, Asher C J. Rare earth elements and plant growth: I. Effects of lanthanum and cerium on root elongation of corn and mungbean[J]. *J Plant Nutr*, 1995b, 18: 1963-1976.
- [11] Tjioe P S, Volkers K J, Kroon J J, et al. Distribution patterns of rare-earth elements in biological materials evaluated by radiochemical neutron activation analysis[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1983, 80: 129-139.