

农用稀土在土壤中形态变化的研究

庞欣, 邢晓燕, 王东红, 彭安

(中国科学院生态环境研究中心水环境化学国家重点实验室, 北京 100085, E-mail: xinpangp@hotmail.com)

摘要: 利用随机小区试验的方法, 研究了施用不同剂量的稀土微肥后, 对土壤中 B1、B2 和残渣态稀土含量变化的影响以及是否改变小麦籽粒中稀土元素的含量。结果表明, 即便是目前稀土施用量的 100 倍也不会提高土壤中生物有效性较高的 B1、B2 态稀土的含量。但对表层土壤中残渣态稀土的含量有一定的增加作用。试验未检测到各处理对小麦籽粒中稀土的含量有显著性地影响。

关键词: 稀土形态; 稀土含量; 小麦籽粒; 土壤

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0267(2001)05-0319-03

Change of Rare - Earth Elements (REEs) Forms Using Them as Fertilizers

PANG Xin, XING Xiao-yan, WANG Dong-hong, PENG An

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

E-mail: xinpangp@hotmail.com)

Abstract: A random plot experiment procedure was utilized to probe the possibility of whether change for B1, B2 and residues forms of REEs in soil and of accumulation in grains, respectively, after using REEs as fertilizer was simultaneously conducted in the present study. The results showed that B1, B2 forms of REEs were not changeable after using REEs as fertilizer, even as high as 100 times usual dose used. But the residue forms for REEs in treatment V was enhanced in top soil. There were not significantly different contents of REEs in grains of wheat among six treatments.

Keywords: REEs form; REEs content; grains of wheat; soil

近年来, 由于稀土元素在农业中作为微肥进行大面积的应用, 在环境化学方面, 特别是在土壤、土壤到植物的传输方面已进行了较多的研究工作^[1,2]。但由于土壤中稀土元素的背景浓度较高, 而农业中施用的稀土量相对土壤的本底而言非常低, 并且可溶性稀土进入土壤后即迅速向植物不可利用的形态转化^[3], 因此尚有许多理论问题有待解决。特别是土壤中稀土的存在形态、稀土的生物有效性以及稀土在土壤中的环境化学行为等都没有明确的定论。

本实验在田间条件下, 研究土壤施稀土后在小麦的收获期时, 土壤中稀土的 B1 态、B2 态、残渣态含量的变化, 以期说明稀土肥料在土壤中的存在形态, 以及对小麦籽粒中稀土含量的影响, 为农用稀土的环境风险评价提供一些有价值的信息。

1 材料和方法

收稿日期: 2001-01-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29890280-1)

作者简介: 庞欣(1970—), 女, 现在中国科学院生态环境研究中心国家水环境化学重点实验室从事博士后研究工作。

1.1 试验区的基本概况

试区位于中国农业大学西校区科学园区, 属华北平原北部山前冲积平原区, 为暖温带半湿润大陆季风气候区。经度为东经 116.3°, 纬度为北纬 39.95°。年均温为 11.5℃, 年降水量为 640 mm。土壤类型为草甸褐土。1 m 土层土壤容重为 1.32—1.50 g·cm⁻³, 萎蔫系数为 0.125 m³·m⁻³, 风干土含水量为 0.06 m³·m⁻³。在平均施肥量的水平下, 小麦的产量约为 6 000 kg·hm⁻²。

1.2 供试土壤的基本性状

土壤类型为草甸褐土, 其中有机质含量为 1.87%, 全氮为 0.21%, 速效磷(Olsen-P) 11.2 mg·kg⁻¹, 速效钾(HAc-NH₄Ac 浸提) 为 74.2 mg·kg⁻¹, pH 值 7.8。0—20 cm B1 态稀土的量为 4.5 mg·kg⁻¹, B2 态的量为 13.4 mg·kg⁻¹, 残渣态为 171.5 mg·kg⁻¹。

1.3 化学提取程序及稀土测定方法

参照欧共体标准物质局 (BCR) 对重金属的分级方法^[4]对稀土元素进行分级, 分别为 B1 态, 包括水溶态、可交换态和碳酸盐结合态, 该形态稀土元素的生

物有效性较高; B2 态即铁锰氧化物结合态, 并同时测定土壤中稀土元素的残渣态。各样品均为多点混合样。

采用对马尿酸偶氮氯膦分光光度法 (GB6260-86)^[5] 进行测定。

1.4 小麦籽粒的处理及稀土含量的测定

籽粒脱粒后, 用蒸馏水彻底清洗。70℃烘至恒重。碾碎, 用 1:1:1 的 HNO₃、HClO₄、HF 高压微波消解。ICP-MS(VG PlasmaQuard III) 测定其稀土元素的含量。

1.5 处理和代号

试验采取随机小区设计, 小区面积为 1 m², 6 个处理, 3 次重复。在小麦拔节期将稀土混和物溶解均匀浇于各小区内。

表 1 处理和代号

Table 1 Various treatments and list of symbols

CK	I	II	III	IV	V
0	21.24	42.48	212.4	1 062	2 124

注: 处理 I 的使用量为农业生产中的常规用量, 单位为 mg · m⁻²

RE(NO₃)₃。

2 结果与讨论

2.1 各处理不同土层中 B1 态稀土含量的变化

从表 2 反映出, 尽管处理 V 的用量已达常规用量的 100 倍, 但仍未见到生物有效性较高的 B1 态稀土的含量有显著的变化。这与土壤对稀土有较强的固持性有直接的关系。据章力干等人的研究认为: 褐土对稀土元素 La 和 Nd 的特征吸附量为 7.06—8.31 mg · g⁻¹, 而此时用 0.01 mol · L⁻¹CaCl₂ 为浸提剂时, 其解吸率仅为 0.77% 左右^[6]。这一特征吸附量大致为常规使用量的 85 000 倍, 即便处理 V 的用量仍远远低于土壤对稀土的吸附量, 因此在实验中未观察到 B1 态稀土含量的变化。

从表 2 还可看出, 不同层次之间稀土含量确有一定的差异, 但施用稀土微肥未改变土层中 B1 态稀土分布的趋势。这主要与长期种植作物, 作物对稀土元素的消耗有关^[7]。

表 2 不同土层各处理 B1 态稀土含量(mg · kg⁻¹)的变化

Table 2 Variation of contents of B1 forms for REEs in different layers of soil with various treatments (mg · kg⁻¹)

土层/cm	CK	I	II	III	IV	V
0—20	4.52a	6.72a	3.98a	4.44a	4.63a	4.15a
20—40	3.56	3.58	3.55	3.66	3.97	3.22
40—60	1.17	1.57	1.32	1.45	1.89	1.25

2.2 各土层不同处理 B2 态稀土含量的变化

图 1 表明, 各土层各处理均与 B2 态稀土含量之间不存在剂量效应关系。从各处理的结果比较来看, 反以施用量最高的处理 V 土壤的 B2 态稀土含量的平均值为最低, 而以处理 III 的量为最高。但统计分析表明, 各处理之间 B2 态稀土的含量均差异不显著。表明短期 (100 年以内) 施用稀土微肥不会改变土壤中 B2 态稀土的含量。

图 1 不同土层、不同处理 B2 态稀土含量的变化

Figure 1 Variation of contents of B2 forms for REEs in different layers of soil with various treatments (mg · kg⁻¹)

2.3 各土层残渣态稀土含量的变化

表 3 表明, 大量施用稀土后会对残渣态稀土的含量有一定的影响。处理 IV 表层土壤残渣态稀土的含量已有高于对照的趋势但差异还不显著。至处理 V 时, 表层残渣态稀土的含量已显著地高于对照 (P < 0.05)。而 20—40, 40—60cm 土层各处理仍均与对照差异不显著。说明稀土主要在表层淀积, 向下层土壤淋溶的可能性也不大。

2.4 各处理对小麦籽粒中稀土含量的影响

图 2 表明似乎籽粒中的稀土含量与稀土的施用量之间有二次曲线的关系。但统计检验的结果表明各处理之间的差异不显著。这与土壤中 B1 态稀土的含量正好吻合, 进一步证明短期施用稀土微肥不会导致稀土元素在籽粒中的累积。也就是说稀土尚不会通过粮食作物的可食部分进入食物链, 从而影响人们的正常生活。

但由于目前稀土的使用范围较广, 而稀土的生物毒理学研究还不够深入, 对于以叶片和根等较易富集

表 3 不同土层各处理残渣态稀土含量(mg · kg⁻¹)的变化

Table 3 Variation of contents of residue forms for REEs in different layers of soil with various treatments (mg · kg⁻¹)

土层/cm	CK	I	II	III	IV	V
0—20	171.5a	170.3a	172.6a	171.9a	174.3a	178.2b
20—40	169.4	159.7	166.3	161.5	166.2	166.3
40—60	164.7	168.2	166.7	166.9	161.7	162.5

图 2 各处理对小麦籽粒中稀土含量的影响
Figure 2 Effects of contents of REEs elements
in wheat grains by various treatments

稀土的植物部位为食物时,尚无法保证其食品的安全性问题。

磷肥中也含有大量的稀土元素,甚至可由于长期施用磷肥造成稀土元素在土壤的累积,而且土壤中有效态稀土元素的含量也发生了改变^[8]。上面的试验结果也表明,长期施用稀土微肥可使残渣态的稀土元素的含量有所提高(表 3)。因此,对于是否以稀土元素作为肥料还是应采取比较谨慎的态度为宜。

3 结论

短期施用稀土微肥,不改变土壤中 B1、B2 态稀土的含量,但有可能导致残渣态稀土在土壤表层的累积。从目前的结果来看,施用稀土微肥不增加稀土元

素在小麦籽粒中的累积。但由于磷肥中也含有大量的稀土,尤其是食用植物的根、叶等较易积累稀土元素的部分时,以稀土作为微肥来使用还是应该采取比较谨慎的态度。

参考文献:

- [1] 彭安,王子健. 稀土环境化学的近期进展[J]. 环境科学进展, 1995, **3**(4): 22 - 32.
- [2] 章申,王立军,张朝生. 中子活化分析技术和稀土元素环境生物地球化学[A]. 见:现代核分析技术及其在环境科学中的应用项目组. 现代核分析技术及其在环境科学中的应用[C],北京:原子能出版社,1994. 199 - 202.
- [3] 陈照喜,王晓蓉,田笠卿. 外源可溶性稀土在土壤中的形态及有效性研究[J]. 中国稀土学报,1995, **13**(1): 74 - 78.
- [4] Quevaviller P H, Rauret G, Griepink B. Single and sequential extraction in sediments and soils. International Congress on Soil Science, Vol. II. International Society of Soil Science, Japan, 84 - 89.
- [5] GB6260 - 86,土壤中氧化稀土总量的测定——对马尿酸偶氮氯磷分光光度法[S].
- [6] 章力干,竺为民,张继榛,陈祖义. 同位素示踪法测定稀土在土壤中的吸附、解吸和扩散[J]. 中国稀土学报,1996, **14**(3): 249 - 253.
- [7] 庞欣,王东红,李德成,等. 连续种植作物后对土壤中各稀土元素消耗的研究[J]. 农业环境保护, 2000, **19**(6): 327 - 329.
- [8] Todorovsky D S, Minkova N L, Bakalova D P. Effect of the application of superphosphate on rare earths content in the soil [J]. *The Science of the Total Environment*, 1997, 203: 13 - 16.