

磷酸盐对土壤中外源钕交换态及生物有效性的影响

徐仲均^{1,2}, 李德成¹, 杨剑虹², 彭安¹ (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. 西南农业大学资源与环境学院, 重庆 400716)

摘要: 用放射性同位素¹⁴⁷Nd 示踪法, 以 pH8.2 的 NaAc 为土壤中交换态 Nd 的提取剂, 研究了磷酸盐对土壤中外源 Nd 的交换态及生物有效性的影响. 结果表明, 无论磷酸盐存在与否, 加入土壤中的 Nd 99.5% 以上均被吸附. 磷酸盐对稀土离子具有较强的沉淀作用, 能够降低土壤中交换态 Nd 的含量. 在实验中发现, KH_2PO_4 在 $0.3\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \sim 1.5\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内土壤中交换态 Nd 含量无明显变化. 另外实验表明磷酸盐还具有降低小麦对 Nd 吸收的作用. 分析得出土壤中交换态 Nd 浓度与小麦幼苗中 Nd 含量存在显著相关性.

关键词: 磷酸盐; Nd; 交换态; 生物有效性

中图分类号: X173 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)03-04-0066

Effect of Phosphate on the Exchangeable Form and the Bioavailability of Exogenous Neodymium in Soil

Xu Zhongjun^{1,2}, Li Decheng¹, Yang Jianhong², Peng An¹ (1. SKLEAC, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085; 2. Resource and Environment College, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716)

Abstract: Effects of phosphate on the exchangeable form and the bioavailability of exogenous neodymium (Nd) in soil were studied with ¹⁴⁷Nd isotopic tracer. Exchangeable Nd was extracted with solution (pH8.2) of NaAc. The results indicated that Nd beyond 99.5% was adsorbed by soil whether phosphate exists in soil or not. Phosphate can precipitate dramatically Nd^{3+} . And the Nd phosphate precipitates may set limits on the concentration of exchangeable Nd observed in soil. KH_2PO_4 ranging from $0.3\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $1.5\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ make a uniform impact on the exchangeable form of Nd. In addition, phosphate in soil can inhibit wheat seedling to absorb Nd. The concentration of exchangeable Nd is correlated significantly with the content of Nd in wheat seedling.

Keywords: phosphate; neodymium; exchangeable form; bioavailability

稀土在土壤中的迁移、转化及在农作物中的吸收, 分布已有深入的研究^[1-3], 但无机离子对稀土形态及生物有效性的研究报道较少^[4]. 有文献表明^[5-7], 在水溶液中磷酸盐对稀土离子有沉淀和络合作用, 而磷酸盐对土壤中稀土形态及生物有效性的影响还未见报道. 此外, 稀土磷肥中稀土是以离子态、络合态还是沉淀形式存在, 这直接关系到稀土的生物有效性. 况且, 磷肥是农业生产所必需的, 稀土不管以何种方式进入土壤, 都将会受到磷酸盐的影响.

本文用盆栽试验及放射性同位素¹⁴⁷Nd 示踪法研究了在磷酸盐存在条件下, 外源 Nd 在土壤中交换态含量的变化及小麦幼苗对 Nd 的吸收等情况, 从而探讨磷酸盐的加入对稀土形态及生物有效性的影响.

基金项目: 国家自然科学基金资助重大项目(29890280-1)

作者简介: 徐仲均(1973~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤化学.

收稿日期: 2000-07-10

1 实验部分

1.1 供试土壤性质及前处理

供试土壤为潮土 (fluvio-aquic soil), 采自北

京北郊农田表层 0cm ~ 20cm, 清除植物残余物及石块等, 风干后过 2mm 筛, 按照文献[8]所述方法测定土壤的基本理化性质 (如表 1)。

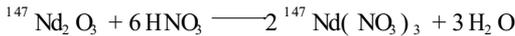
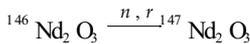
1.2 材料及仪器

表 1 土壤的基本理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of tested lized soil

土壤类型	采样地点	pH (水:土=2.5:1)	有机质 /g·kg ⁻¹	粘粒 (< 0.002mm)/g·kg ⁻¹	CaCO ₃ / %	CEC/cmol(+)·kg ⁻¹
潮土	北京	8.32	16.0	364	10.63	10.32

试验选用一定量的 Nd(NO₃)₃ (分析纯) 和¹⁴⁷Nd(NO₃)₃ 按试验设计混合配制制成所需的浓度和比强. 供试核素¹⁴⁷Nd 按如下反应式制备:



¹⁴⁷Nd 溶液的活度由美国 Canberra 公司生产的 HPGc-3018-AccuSpec .8192 多道分析器刻度, 相对误差 ±3%。

选用 KH₂PO₄ (分析纯) 作为磷酸盐试剂, 1 mol·L⁻¹ 的 NaAc (pH8.2) 溶液, 5% 的 EDTA 溶液, 3% 的柠檬酸钠溶液均为分析纯试剂溶于蒸馏水配制而成。

供试作物小麦 (*Triticum aestivum* L.), 品种为京 411, 试验前培养出苗供盆栽。

BH1216-α/β 低本底测定仪 (北京核仪器厂)、恒温振荡箱、离心机。

1.3 方法

(1) 土培试验 称取风干过 2mm 筛的土壤 1.5kg 与定量 KH₂PO₄ 混合装盆, KH₂PO₄ 设置 4 个浓度处理: 0.0g·kg⁻¹ 土 (对照), 0.3g·kg⁻¹ 土, 0.6g·kg⁻¹ 土, 1.5g·kg⁻¹ 土, 每个浓度设置 3 个平行, 隔夜后每盆加入一定量的 Nd(NO₃)₃ 和¹⁴⁷Nd(NO₃)₃ 的混合液, 使土壤外源 Nd 的浓度为 20mg·kg⁻¹, 与土壤充分混匀, 2h 后取出一定量的土样, 烘干、磨细供测定。

装盆后移栽小麦, 置温室内培养, 2d、5d、10d、20d、30d 和 40d 取土样, 5d、10d、20d、30d 和 40d 取植株样供测定。

(2) 土壤中交换态 Nd 的测定 目前, 国内通常用 pH4.8 的 1 mol·L⁻¹ NaAc 来提取土壤中的交换态稀土, 对酸性土而言比较合适, 但对石灰性土壤来说, 酸性 NaAc 会溶出碳酸盐结合的稀土^[9]。鉴于此, 本文采用 pH8.2 的 NaAc 作为交换态稀土浸提剂^[10]。

称取土样 4.00g 于 50ml 离心管中, 加入 25ml 1 mol·L⁻¹ NaAc, 25°C 振荡 2h, 在 2000r·min⁻¹ 离心 5min, 收集上清液, 用 BH1216-α/β 低本底测定仪测定其 β 射线的放射性强度, 再换算为 Nd 的浓度, 土壤中非交换态 Nd 的浓度由差减法获得。

(3) 小麦中 Nd 含量的测定 采集小麦样依次用自来水、3% 的柠檬酸钠溶液、5% 的 EDTA 溶液和蒸馏水冲洗, 烘干剪碎后称取 0.1000g 测定其 β 射线的放射性强度, 再换算为 Nd 的含量。

2 结果与讨论

2.1 磷酸盐对外源 Nd 进入土壤后转化的影响

表 2 为外源 Nd 进入土壤后未能被 NaAc 溶出的 Nd 占总量的情况。结果表明, 可溶性外源 Nd 进入土壤后, 99.5% 以上的 Nd³⁺ 都被土壤吸附。从 40d 各组的结果来看, 磷酸盐存在与否, 外源 Nd 均可被土壤强烈吸附, 且被吸附的 Nd 是相当稳定的, 其间只有微小变化。

图 1 表示了不同 KH₂PO₄ 浓度下, 外源 Nd³⁺ 进入土壤后其交换态含量随时间的变化。可以看出, 对照组交换态 Nd 含量明显高于加有 KH₂PO₄ 的其他组, 表明 KH₂PO₄ 的加入能够

表 2 非交换态外源 Nd 占总量的比例/ %

Table 2 Ratio of no-exchangeable exogenous neodymium to sum of neodymium

KH ₂ PO ₄ 浓度 /g·kg ⁻¹ 土	t/d						
	0	2	5	10	20	30	40
CK(0)	99.64	99.58	99.58	99.63	99.61	99.60	99.59
0.3	99.90	99.89	99.88	99.86	99.83	99.84	99.82
0.6	99.87	99.91	99.87	99.85	99.84	99.81	99.84
1.5	99.87	99.93	99.89	99.88	99.82	99.82	99.81

降低土壤中交换态 Nd 的含量,但 KH₂PO₄ 浓度从 0.3 g·kg⁻¹ 提高到 1.5 g·kg⁻¹ 时,土壤中交换态 Nd 的含量无明显下降趋势.在石灰性土壤中,磷酸盐进入土壤后主要与 Ca 形成化合物并逐渐向难溶高钙磷转化,这一过程中仍有一定浓度的水溶性磷存在^[11].由于水溶性磷的存在且 NdPO₄ 的溶度积(*p*K_{sp})较大为 26.41^[12],磷酸盐在沉淀 Ca 的同时也会沉淀 Nd,从而降低了土壤中交换态 Nd 的含量.石灰性土壤中含有大量 Ca,因此土壤中水溶性磷的浓度受 Ca 控制,即使 KH₂PO₄ 的浓度从 0.3 g·kg⁻¹ 提高到 1.5 g·kg⁻¹,土壤中水溶性磷浓度也不会有明显的升高,故而不会加剧对 Nd 的沉淀,土壤中交换态 Nd 的含量也就不会随 KH₂PO₄ 施入水平的提高而降低.另外,从实验中可知土壤中交换态 Nd 并不随着 KH₂PO₄ 浓度增大而增大,说明无可溶性钷的磷酸盐络合物形成,这也是由于土壤中水溶性磷浓度较低,不足以与 Nd³⁺ 形成

络合物.

从图 1 可以看出,随着时间的推移土壤中交换态 Nd 浓度有微弱上升的趋势,这可能是随着时间推移土壤生物活性逐渐增强及小麦根系分泌物的作用,使得被固定的 Nd 部分释放出来成为交换态.

2.2 磷酸盐对外源 Nd 生物有效性的影响

通常,由于磷酸盐对一些金属矿质离子的沉淀作用而影响植物对它们的吸收.在本试验中发现,磷酸盐对植物吸收 Nd 有明显的降低作用.

图 2 给出了不同培育时间磷酸盐对小麦幼苗中 Nd 含量的影响情况.从总体上看,小麦幼苗对 Nd 有富集效应,而磷酸盐有抑制 Nd 在小麦幼苗中富集的作用,并且在试验浓度范围内(0.3g·kg⁻¹ ~ 1.5g·kg⁻¹) KH₂PO₄ 的抑制作用不因其浓度的变化而改变.与图 1 对照分析可知,磷酸盐对 Nd³⁺ 的沉淀作用,使得土壤中交换态 Nd 浓度降低,从而使小麦幼苗对 Nd 的吸收量减少.

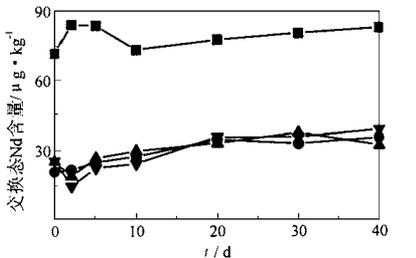


图 1 土壤中交换 Nd 的含量

Fig.1 Content of exchangeable neodymium in tested soil

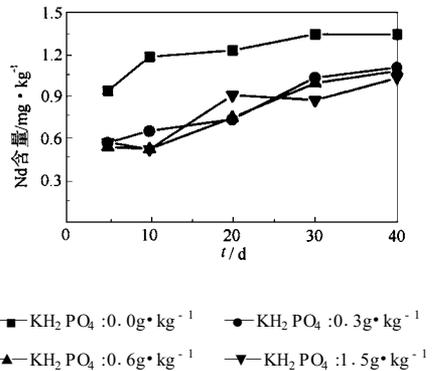


图 2 小麦苗中 Nd 的含量

Fig.2 Content of neodymium in wheat seedling

为了说明植物吸收稀土元素与土壤中交换态 Nd 含量的关系,分析了不同时期土壤中交换态 Nd 含量与小麦幼苗中 Nd 含量的相关性如表 3.结果表明小麦幼苗中 Nd 含量与土壤中交换态 Nd 浓度呈显著正相关,从而说明了任何影响 Nd 交换态的因素都会影响到植物对 Nd 的吸收.上述分析表明,磷酸盐影响植物对 Nd

的吸收主要是通过降低土壤中交换态 Nd 含量 而实现的.

表 3 小麦幼苗中 Nd 含量与土壤中交换态 Nd 含量的相关关系

Table 3 Relationship between content of neodymium in wheat seedling and exchangeable neodymium in tested soil

项目	KH ₂ PO ₄ 浓度 /g·kg ⁻¹ 土	t/d				
		5	10	20	30	40
土壤中交换态 Nd 的含量 /mg·kg ⁻¹	CK(0)	0.0837	0.0733	0.0776	0.0805	0.0828
	0.3	0.0249	0.0274	0.0345	0.0328	0.0353
	0.6	0.0266	0.0297	0.0330	0.0374	0.0321
	1.5	0.0224	0.0243	0.0357	0.0356	0.0389
小麦幼苗中 Nd 的含量/mg·kg ⁻¹	CK(0)	0.9372	1.1857	1.2328	1.353 4	1.354 4
	0.3	0.5672	0.6529	0.7384	1.0377	1.1151
	0.6	0.5374	0.5221	0.7508	0.9988	1.0885
	1.5	0.5692	0.5230	0.9102	0.8781	1.0380
相关系数 r		0.9916 ²⁾	0.9780 ¹⁾	0.9531 ¹⁾	0.9288	0.9496 ¹⁾

1) 置信值 $p < 0.05$ 2) 置信值 $p < 0.01$

上述分析表明,在农田施肥过程中应考虑磷肥对稀土可利用性的影响.当水溶性无机磷肥与稀土混合使用时有可能降低稀土的可利用性,因此磷肥与稀土的施用最好分期进行.当然由于各种磷肥的溶解性能不同,对稀土的沉淀作用也存在差异,在生产实践中农用稀土在多大程度上被磷肥固定还有待于用农田实验确定.

3 结论

(1) 外源 Nd 进入土壤后很快被土壤强烈吸附(99.5%以上),磷酸盐的存在对其吸附作用无显著影响.

(2) 试验证明, KH₂PO₄ 浓度在 0.3g·kg⁻¹ ~ 1.5 g·kg⁻¹ 范围内对稀土离子主要是沉淀作用,从而降低 Nd 在土壤中的可交换性.

(3) 磷酸盐有抑制 Nd 在植物(小麦幼苗)中富集的作用.试验表明,土壤中 Nd 的交换态含量与 Nd 的生物有效性呈现正相关.

参考文献:

- 1 吴兆明,汤锡珂,高小霞,焦奎,张曼平. 稀土元素对农业增产的作用研究 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.
- 2 章力干,竺伟民,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. 中国稀土学报, 1996, 14 (3): 249 ~ 253.

- 3 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.
- 4 顾志忙,曹心德,王宁,王晓蓉,戴乐美. 无机离子 SO₄²⁻ 对小麦幼苗积累稀土的影响. 环境科学, 2000, 21(2): 32 ~ 35.
- 5 Byrne R H, Kim K. Rare earth precipitation and coprecipitation behavior: The limiting role of PO₄³⁻ on dissolved rare earth concentrations in seawater. Geochim. cosmochim. Acta, 1993, 57: 519 ~ 526.
- 6 Byrne R H, Lee J H, Bingler L S. Rare earth element complexation by PO₄³⁻ ions in aqueous solution. Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, 55: 2729 ~ 2735.
- 7 张若桦. 稀土元素化学. 天津:天津科学技术出版社, 1987. 119 ~ 120.
- 8 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析. 北京:农业出版社, 1980.
- 9 曹心德,赵贵文. 土壤中可给态稀土元素的研究进展. 稀土, 1997, 18(4): 66 ~ 72.
- 10 刘亚力,刘俊华,王子健,彭安. 外源稀土在土壤中的形态转化研究. 环境化学, 1999, 18(5): 393 ~ 397.
- 11 Khasawneh F E. The role of phosphorus in agriculture. Madison, Wisconsin, USA: ASA, CSSA and SSSA, 1980. 263 ~ 310.
- 12 Jonasson R G, Bancroft G M, Nesbitt H W. Solubilities of some hydrous REE phosphates with implications for diagenesis and seawater concentrations. Geochim. cosmochim. Acta, 1985, 49: 2133 ~ 2139.