

2 种形态稀土在水稻幼苗体内的富集规律研究*

王 芹 孙 昊 王华婷 王晓蓉

(南京大学环境科学与工程系, 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210093)

戴乐美 陈逸君

(南京大学现代分析中心, 南京 210093)

摘 要 研究 La、Gd、Y 轻、中、重稀土离子和稀土-EDTA 配合物 2 种不同形态稀土元素在水稻的根、茎叶中的富集规律. 结果表明, 在实验浓度范围内, 水稻的根及茎叶对稀土元素的富集值与培养液叶中的稀土含量呈正相关; 稀土的离子形态为根利用的有效形态, 其在水稻幼苗中的分布为根> 茎叶; 当以稀土-EDTA 配合态存在时, 其在根部富集明显低于离子态, 在茎叶中富集则显著增大, 显示出稀土-EDTA 配合态为植物茎叶利用的有效形态.

关键词 稀土离子, 稀土-EDTA 配合物, 富集值, 水稻幼苗.

我国从 70 年代起便对稀土元素在植物体内的含量及分布进行了大量研究^[1-4]. 但至今未见有机配体的加入对稀土元素在植物体内富集影响的报道.

事实上以实验的方法测定溶液中某一种金属形态是很困难的, 为了探讨不同形态稀土的生物可利用性, 本文以水稻幼苗为实验对象, 运用 MINTEQ 程序^[5]计算了有机配体 EDTA 存在时培养液中 La、Gd、Y 轻、中、重 3 种稀土元素各形态的浓度, 使稀土-EDTA 配合物浓度占总稀土浓度 99% 以上, 利用计算结果配制试验溶液, 人为创造出优势稀土形态, 然后采用水培方法研究了 2 种形态的混合稀土 La、Gd、Y 在植株内的富集、分布情况, 从而获得水稻植株对稀土离子和稀土-EDTA 配合物 2 种不同形态稀土的生物可利用性.

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

(1) 仪器 美国 Jarrel-Ash 公司 ATOM-COMP1100 真空型 63 通道等离子发射光谱仪, 配用 PDP11/23 电子计算机; WMZK-01 型温度指示控制仪(上海医用核子仪器厂); pH-3 型酸度计(上海第二分析仪器厂); PIX 生化恒温多用培养箱(沈阳分析仪器四三厂); DDF-400 日光式高压镝灯(南京灯泡厂); 手提式压力蒸汽消毒器(上海医用核子仪器厂); 单盘光电天平 TG7298 型(上海天平仪器厂).

(2) 试剂 实验用稀土元素分别用 La(NO₃)₃ · n H₂O (A. R.), Y₂O₃ (99.9%), Gd₂O₃ (99.9%) 配制成含稀土元素, 浓度约为 1000mg/L 的硝酸储备液. 水稻培养液采用改进的 Hoagland 配方, 见表 1.

(3) 实验植物 武育梗 3 号

1.2 实验方法

(1) 实验用植株幼苗的培养 将经 2% 的

表 1 培养液中各种营养盐及微量元素浓度

营养盐	KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	MgSO ₄ · 7H ₂ O	KH ₂ PO ₄	FeEDTA
浓度/mg · L ⁻¹	51	82	49	13.6	5.57
微量元素	H ₃ BO ₃	CuSO ₄ · 5H ₂ O	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	MnCl ₂ · 4H ₂ O	H ₂ MoO ₃ · 4H ₂ O
浓度/μg · L ⁻¹	2.86	0.08	0.02	1.81	0.09

* 江苏省自然科学基金资助项目
收稿日期: 1997-04-30

NaClO 浸泡 30min 的稻种置于 30 ℃ 恒温培养箱培养, 3d 后用镊子小心夹取发芽较大者放在铺有滤纸的培养皿中, 加少量培养液置于镉灯下光照培养. 光暗比为 14 : 10.

(2) 水稻植株对不同形态稀土富集随时间变化的试验 挑选株高 8– 18cm 的水稻幼苗 10 株, 用蒸馏水浸洗根部后, 将其用胶带纸固定并放入盛有 1mg/L 稀土-EDTA 培养液的小烧杯上, 使液面恰好浸没根部. 在烧杯外包覆一层牛皮纸以避光. 按照此法做 8 个样点. 同时以含有稀土离子的培养液做对照, 所有培养液的 pH 值均调节到 6.00 ± 0.05 . 将所有的烧杯置于镉灯下光照培养. 每 2d 更换培养液 1 次. 定期取样分析.

(3) 水稻植株对不同形态稀土富集随浓度变化的试验 按照动力学试验的方法, 水稻植株在稀土形态浓度为 0、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00mg/L 的稀土-EDTA 培养液中培养 30d, 以含有稀土离子的培养液为对照.

(4) 水稻植株稀土本底值测定 按照动力学试验方法, 水稻植株在不含稀土的培养液中培养, 分别在培养 1d、16d、30d 时取样测其根、茎叶中 La、Gd、Y 含量, 并取平均值作为水稻植株的稀土本底值.

1.3 分析方法 按时取出水稻样, 用蒸馏水反

表 3 水稻幼苗对稀土离子态及稀土-EDTA 配合态的富集值随时间的变化/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

植物	形态	元素	t/d							
			1	3	6	12	16	22	27	32
根	离子态	La	187	386	623	555	906	717	731	760
		Gd	166	240	493	412	309	410	633	834
		Y	188	270	439	370	291	427	697	821
	配合态	La	177	257	421	351	259	291	428	568
		Gd	60.3	109	169	119	195	124	164	165
		Y	18.1	27.1	38.0	37.0	70.2	49.1	60.8	55.5
茎叶	离子态	La	18.0	4.20	13.4	9.80	14.3	9.10	13.8	29.6
		Gd	12.7	5.50	14.1	10.8	14.2	8.60	19.4	42.6
		Y	15.6	7.70	13.9	10.5	14.6	12.6	23.1	43.4
	配合态	La	37.5	28.1	53.7	70.6	76.6	36.4	118	92.3
		Gd	18.9	19.8	54.0	83.8	106	50.8	161	117
		Y	15.4	18.4	44.3	76.1	99.2	59.2	175	126

富集量随时间的增加而增大并且明显高于茎叶对稀土离子的富集量, 这显示轻、中、重稀土离子 La、Gd、Y 被植物吸收后, 主要结合固定在

复冲洗根部后, 分别剪下根与茎叶部分, 全部置于已恒重的 50ml 小烧杯中, 于 75 ℃ 烘箱中烘干至恒重. 加入约 10ml 浓 HNO_3 , 浸泡过夜. 样品经 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 法消解后, 用 ICP-AES 法测定各消化液中的稀土元素含量.

2 结果与讨论

2.1 试验植株的稀土本底值

因为实验用的水稻体内一般含有一定量的稀土元素, 所以植株对稀土的富集值应考虑扣除本底值(如表 2).

表 2 水稻根、茎叶中稀土元素本底值/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (干重)

稀土元素	La	Gd	Y
根	0.009	0.000	0.000
茎叶	0.009	0.002	0.002

2.2 水稻植株对不同形态稀土的富集和分布随时间变化的研究

分别研究了混合稀土元素 La()、Gd()、Y() (浓度均为 1.0mg/L) 以稀土离子态及稀土-EDTA 配合态(99% 以上)存在时, 水稻幼苗对稀土元素的富集和分布随时间变化的规律, 结果见表 3.

由表3可看出: ①水稻根部对稀土离子的

根部, 只有少量被运送到植物的地上部分, 与文献[6] 结果相符. ②水稻根部对稀土-EDTA 配合态富集量明显低于离子态, 表明稀土离子态

是能被水稻根部摄取的有效形态. 可能是稀土与 EDTA 形成配合物后相对稳定因而不易被水稻根部摄取^[7]. ③水稻茎叶对稀土-EDTA 配合态的富集随时间增加呈上升趋势, 且茎叶对稀土-EDTA 配合态富集能力明显高于对稀土离子态的富集, 表明稀土-EDTA 配合态从根部向茎、叶输送能力明显高于离子态, 显示出稀土-EDTA 配合态为水稻茎叶摄取的有效形态.

以上结果表明不同稀土形态在水稻根部及茎叶中的富集和分布规律均极不相同, EDTA 的加入可减少植株的根部对稀土的富集能力及增加稀土从根部向茎叶输送的能力, 从而由实验证明了稀土形态不同其生物有效性也不同.

2.3 水稻植株对不同稀土形态富集和分布随浓度变化的研究

在不同浓度稀土离子态溶液及稀土-EDTA 配合态溶液中连续培育水稻幼苗 30d, 研究水稻根、茎叶对其富集和分布的热力学规律. 考虑到高浓度的稀土元素会产生水解作用, 以及实际应用情况, 实验用稀土元素浓度范围在 0- 4.0mg/L, 结果见表 4.

表 4 水稻根及茎叶对 2 种形态稀土富集的回归方程

植物	形态	元素	热力学回归方程	相关系数
根	离子态	La	$c_B = 0.758c_{eq} + 0.940$	0.85
		Gd	$c_B = 0.944c_{eq} + 1.008$	0.85
		Y	$c_B = 0.761c_{eq} + 0.887$	0.87
	配合态	La	$c_B = 0.100c_{eq} + 0.014$	0.96
		Gd	$c_B = 0.055c_{eq} + 0.008$	0.99
		Y	$c_B = 0.024c_{eq} + 0.022$	0.93
茎叶	离子态	La	$c_B = 0.022c_{eq} + 0.028$	0.86
		Gd	$c_B = 0.020c_{eq} + 0.025$	0.81
		Y	$c_B = 0.019c_{eq} + 0.024$	0.81
	配合态	La	$c_B = 0.072c_{eq} + 0.027$	0.92
		Gd	$c_B = 0.031c_{eq} + 0.043$	0.85
		Y	$c_B = 0.080c_{eq} + 0.053$	0.81

由表 4 可看出:

(1) 水稻的根及茎叶对 2 种形态稀土元素的富集呈线性相关, 相关系数均大于 0.8, 其热力学方程可表示为:

$$c_B = K c_{eq} + A$$

式中, c_B : 植物中稀土元素的富集值(mg/g);
 c_{eq} : 平衡时溶液中稀土元素的浓度(mg/L);
 K : 平衡常数, 即生物浓缩因子(BCF);
 A : 常数.

比较分配系数 K 值就可看出稀土离子态为水稻根部摄取的有效形态, 其分配系数比茎叶高出 30 倍以上, 一旦水稻在稀土-EDTA 配合态中生长, 稀土在水稻根部的分配系数明显低于离子态稀土的分配系数, 而在茎叶分配系数则显著增高, 因此稀土-EDTA 配合态为茎叶的有效形态. 这一研究结果与动力学结果相符.

(2) 比较轻、中、重稀土元素之间分配系数可看出, 3 种稀土离子本身在水稻根部或在茎叶中的富集能力没有明显差异, 当以稀土-EDTA 配合态存在时, 除 La 外亦无明显差异, 可能与 La-EDTA 配合常数较小有关, 其原因需做进一步研究.

参 考 文 献

1 邝炎华, 邓志群. 应用¹⁴¹Ce 示踪研究水稻对 Ce 的吸收和分配规律. 环境化学, 1981, 2(1): 40
2 孙家美, 李凡庆. 根施稀土后 La 在大豆幼苗体内分布状况的初步研究. 稀土, 1990, 11(3): 32
3 吴兆明, 汤锡珂, 高小霞等. 稀土元素对农业增产作用的研究 1. 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
4 戚天庆, 刘普灵等. 农作物中稀土元素的吸收、输送和分布. 中国稀土学报, 1984, 2(10): 94
5 Brown D S, Allison J D. MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental system: Version 3.0 User's Manual., Georgia: EPA, Athens, 1990: 50
6 王晓蓉等. 稀土元素在鱼体内的生物富集作用. 环境化学, 1991, 10(4): 37
7 王晓蓉. 重金属在土壤-植物体系中的累积和迁移. 南京, 南京大学出版社, 1993: 225- 228

spectively. These measurements revealed that SRB can better adapt to conditional changes, and has less attachment ability to granules compared with methanogenic bacteria, which certify the possibility to treat high strength organic wastewater containing sulfate using two phase anaerobic digestion process in microbiological aspects. The effects of sulfate reduction on methanogeneses in anaerobic reactor based on the SRB growth and distribution were discussed.

Keywords: SRB, two phase anaerobic digestion, UASB reactor.

Simulating Toxicity Tests of Methamidophos Pesticide to Soil Animals. Li Zhongwu and Wang Zhenzhong et al. (Dept. of Resource and Environment, Hunan Normal University, Changsha 410081): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 45—49

Results of simulating experiments on methamidophos pesticide to soil animals showed that the methamidophos pesticide has an obvious effect on soil animals, the species and the amount of soil animals decrease obviously with increasing of methamidophos pesticide treating concentration; the diversity indexes are 3.7596, 5.7962 and 8.5714 for 0.54ml/L, 0.01ml/L and control of methamidophos pesticide treating concentration respectively. Toxicity test of earthworm showed that the methamidophos pesticide influences obviously earthworm, their LC_{50} are 13.7ml/L, 5.4ml/L and 3.9ml/L for 24 hours, 48 hours and 72 hours respectively. Safe concentration calculated of earthworm living is 0.2517ml/L.

Keywords: soil animal, earthworm, methamidophos, simulating experiment.

Bioaccumulation of Two Speciations of Rare Earth Elements in Rice Seedling. Wang Qin, Sun Hao et al. (State Key Lab of Pollution Control and Resources Reuse, Dept. of Environ. Sci. & Engin., Nanjing Univ., 210093): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 50—52

Bioaccumulation of light, medium, and heavy rare earth elements and their EDTA-complexes by rice seedling was investigated simultaneously. The results showed that the bioaccumulation values in the root and above ground

parts(stem & leave) of the rice seedling were positively correlated with the concentration of the rare earth elements in the culture solution. The results all showed that the ion speciation of the rare earth elements was the effective speciation for the root of plant, the order of bioaccumulation values was: root > stem & leave; the bioaccumulation values of EDTA-complexe in the root decreased obviously, while in the stem & leave the value increased evidently, so the speciation of EDTA-complexe was the effective speciation for the above ground parts of plant.

Keywords: rare earth ion, rare earth-EDTA complexe, bioaccumulation, rice, seedling.

A Study on the Characteristics of Reaction of Dichloramine and Bromide at Water Chlorination. Huang Xuejuan and Zhang Danian (Research Institute of Environ. Eng., East China Univ. of Sci. and Tech., Shanghai 200237): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 53—57

Monochloramine and dichloramine can be formed at water chlorination which containing ammonia. The chloramine react with bromide contained in water. The reaction rate increases with pH elevating and decreases with descent of bromide concentration. There is an introducing period in the reaction, and this period are inverse proportion with logarithm of bromide concentration. The reaction rate is first order reaction for dichloramine. Reaction products are studied by UV spectrum, gas chromatograph and polytetrafluoroethylene micro porous permeation, and Br^- and N_2 have been affirmed. The reaction formula can be infered.

Keywords: dichloramine water, chlorination, bromide, introducing period, UV spectrum, gas chromatograph, polytetrafluoroethylene micro porous permeation.

Study on SO_2 Absorption with Manganese Waste Slag to Produce $MnSO_4 \cdot H_2O$. Ning Ping et al. (Dept. of Environ. and Che. Eng., Kunming Univ. of Science and Technology, Kunming 650093): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 58—60

The experimental research of SO_2 desulphurization with manganese waste slag from a $MnSO_4 \cdot H_2O$ production plant has been done