

# 无机离子 $\text{SO}_4^{2-}$ 对小麦幼苗积累稀土的影响\*

顾志忙<sup>1</sup>, 曹心德<sup>1</sup>, 王宁<sup>1</sup>, 王晓蓉<sup>1</sup>, 戴乐美<sup>2</sup> (1. 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, E-mail: ekxr@nju.edu.cn; 2. 南京大学现代分析中心, 南京 210093)

**摘要:** 采用 M INTEQA 程序计算出在无机离子  $\text{SO}_4^{2-}$  存在下, 轻(La)、中(Gd)、重(Y) 3种稀土元素在溶液中的形态分布。研究了在水培条件下  $\text{SO}_4^{2-}$  对 3种稀土元素在小麦幼苗根、茎和叶部的积累规律。热力学实验表明, 小麦幼苗在加  $\text{SO}_4^{2-}$  的稀土元素溶液中培养 30d 后, 小麦根部对 La、Gd 的积累受抑制, 而对 Y 的积累却明显提高; 加入  $\text{SO}_4^{2-}$  后茎叶部对 La、Y 积累值改变不明显, 但对 Gd 的积累有所增加。生长动态实验表明, 在  $\text{SO}_4^{2-}$  存在下, 小麦幼苗根部对稀土的积累随时间增加而增加, 其积累值符合线性递增函数方程, 相关系数  $r > 0.94$ ; 而茎叶部最初积累能力较强,  $\text{SO}_4^{2-}$  的加入对小麦植株动态吸收稀土规律无明显影响。

**关键词:** 稀土元素,  $\text{SO}_4^{2-}$ , 积累, 小麦幼苗。

中图分类号: X173 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)02-0032-04

## Influence of $\text{SO}_4^{2-}$ on the Bioaccumulation of Rare Earth Elements in Wheat Seedling\*

Gu Zhimang<sup>1</sup>, Cao Xinde<sup>1</sup>, Wang Ning<sup>1</sup>, Wang Xiaorong<sup>1</sup>, Dai Lemei<sup>2</sup> (1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Department of Environmental Sciences & Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China E-mail: ekxr@nju.edu.cn; 2. Center of Material Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093)

**Abstract:** The species of light (La), medium (Gd) and heavy (Y) rare earth elements (REEs) with  $\text{SO}_4^{2-}$  were calculated by M INTEQA procedure. The effects of  $\text{SO}_4^{2-}$  on the bioaccumulation of three REEs in wheat seedling were investigated. The results showed that bioaccumulation values of La and Gd in roots became lower after adding  $\text{SO}_4^{2-}$  in culture solution containing 2.0 mg/L REE, but the contrary law was obtained for Y. Bioaccumulation values of three REEs in tops (stem & leave) were only increased of Gd after adding  $\text{SO}_4^{2-}$  respectively. Kinetic experimental results indicated that bioaccumulation values of REEs in roots in 30 days were correlated with the linear growth equation (correlation factors are higher than 0.94) in the culture solution containing 2.0 mg/L REE + 0.01 mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$ , and those in tops were higher in initial culture time. The influence of the adding  $\text{SO}_4^{2-}$  on the law of wheat seedling absorbing REEs is not obvious.

**Keywords:** rare earth elements,  $\text{SO}_4^{2-}$ , bioaccumulation, wheat seedling.

随着稀土在农业中的大量使用, 由此带来的环境问题已引起人们的普遍关注<sup>[1]</sup>。近 20 年, 对稀土元素在农作物中的吸收、输送、含量和分布的研究较多<sup>[2,3]</sup>。最近, 已有研究报道了稀土元素在植物体内积累会受有机配体加入的影响<sup>[4-6]</sup>, 而无机离子的影响研究则鲜见报道。

本文以小麦幼苗为实验对象, 运用 M INTEQA 程序计算出培养液中轻(La)、中(Gd)、重(Y) 3种稀土元素与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的实际

形态分布。采用水培方法研究了无机离子  $\text{SO}_4^{2-}$  对稀土 La、Gd 和 Y 在小麦植株内的积累、分布情况, 从而探讨  $\text{SO}_4^{2-}$  的加入对稀土生物可利用性的影响。

\* 国家自然科学基金资助项目, 编号: 29890280-1 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China)

作者简介: 顾志忙(1972~), 男, 博士研究生, 现主要从事稀土环境化学及生物可利用性研究。

收稿日期: 1999-05-28

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

(1) 仪器 美国 Jarrell-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; PIX 生化恒温多用培养箱(沈阳分析仪器四三厂); DDF-400 日光式高压镉灯(南京灯泡厂); 手提式压力蒸汽消毒器(上海医用核子仪器厂); DL102A 型

电热鼓风干燥箱。

(2) 试剂 分别用  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (A.R),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.9%),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.9%) 配制成浓度约为  $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的稀土储备液。

(3) 实验中所用小麦种为南京大学生物系提供的扬麦 158 号。

(4) 为便于研究  $\text{SO}_4^{2-}$  的影响, 小麦培养液采用修改配方, 具体营养盐浓度如表 1 所示。

### 1.2 实验方法

表 1 水培溶液成分

营养盐	$\text{KNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	FeEDTA
浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	51	82	51.3	13.6	0.557
微量元素	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	2.86	0.08	0.02	1.81	0.09

(1) 实验用植株幼苗的培养 用 2% 的  $\text{NaClO}$  浸泡小麦种 30min 灭菌消毒, 清洗后置于  $25^\circ\text{C}$  恒温培养箱中培养, 每天换水数次。3d 后用镊子夹取发芽较好者放在培养皿中, 胚芽朝上, 加少量植物培养液置于温室镉灯下进行光照培养, 光强度为 1.2 万 lx, 光暗比为 14:10, 每天更换培养液数次。

(2) 热力学积累实验 挑选植株约 15cm 高的小麦幼苗 10 株, 用蒸馏水清洗根部后, 用棉团固定于剪有小洞的硬纸板上, 盖在盛有 250ml 含不同浓度  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $1.0 \times 10^{-4}$ ,  $1.0 \times 10^{-3}$ , 0.01, 0.05, 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  以添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  获得) +  $2.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  单一稀土培养液的烧杯上, 使液面恰好浸没根部, 茎部大部分暴露于光照中。调节溶液 pH 值  $6.0 \pm 0.05$ , 白天室温为  $22^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ , 夜晚  $15^\circ\text{C} \sim 18^\circ\text{C}$ , 烧杯外包裹牛皮纸以避光。同时用未加  $\text{SO}_4^{2-}$  的稀土培养液为对照。将所有的烧杯置于镉灯下光照培养, 每 3d 更换培养液 1 次且每天交换样品在镉灯下的光照位置。连续培养 30d 后取样分析。

(3) 生长动态实验 按照上步热力学方法, 让植株幼苗在  $2.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  稀土 +  $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$  溶液中光照培养, 溶液 pH 值调至  $6.0 \pm 0.05$ , 温度保持相同条件, 分别于 5, 10, 15,

20, 25, 30 天时取样分析。

(4) 植株稀土本底值测定 实验方法参见文献[6]。

### 1.3 分析方法

(1) 样品预处理 按时取出小麦样, 用蒸馏水反复冲洗根部后, 分别剪下根与茎叶部分, 剪碎, 于  $75^\circ\text{C}$  烘箱中烘干至恒重, 称重后置洁净的 100ml 高脚烧杯中。茎叶部分加入 10ml  $\text{HNO}_3$  (浓) + 1.0ml 高氯酸, 根部加入 5.0ml  $\text{HNO}_3$  (浓) + 0.5ml 高氯酸, 盖上表面皿, 浸泡预消解 24h。

(2) 样品消化 将样品在电热板上加热消解至白烟冒尽, 仅剩白色或粉红色残渣。取下冷却后, 加入 7%  $\text{HCl}$  少许, 微热使残渣溶解, 得到澄清透明的消化液。将根的消化液定容至 10ml 比色管中, 茎与叶的消化液定容至 25ml 容量瓶中。用 ICP-AES 法测定各消化液中的稀土元素含量。

(3) 稀土积累值分别为小麦根和茎叶积累稀土的绝对量(mg)与小麦相应根和茎叶干重(kg)的比值( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稀土与 $\text{SO}_4^{2-}$ 结合的形态分布

对水培溶液中稀土与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合形态,可通过 MINTEQA 程序计算. 根据实际应用情况及以往实验条件(见文献[6]),防止高浓度稀土元素导致水解,实验选择  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的稀土元素浓度. 其形态分布如表 2 所示.

表 2  $\text{SO}_4^{2-}$  存在下稀土在水培溶液中的形态分布/%

元素	形态	添加 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度 $\times 10^{-3} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$				
		0.1	1.0	10	50	100
La	$\text{La}^{3+}$	94.7	94.4	94.0	93.8	93.7
	$\text{LaSO}_4^+$	0.11	0.92	3.28	3.97	4.30
	$\text{La}(\text{SO}_4)_2$			0.16	0.57	0.96
Gd	$\text{Gd}^{3+}$	97.0	95.0	89.5	87.7	86.3
	$\text{GdSO}_4^+$	0.33	2.62	8.81	10.4	11.2
	$\text{Gd}(\text{SO}_4)_2$			0.36	1.27	2.12
Y	$\text{Y}^{3+}$	98.8	94.3	82.4	74.1	62.8
	$\text{YSO}_4^+$	0.67	5.17	16.2	15.1	16.2
	$\text{Y}(\text{SO}_4)_2$			0.96	3.10	4.46
	$\text{Y}(\text{SO}_4)_3^-$			0.22	5.15	16.4

表 2 结果可看出,添加  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度在  $0.01 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{SO}_4^{2-}$  范围内,水培溶液中,稀土主要以离子态存在,硫酸稀土含量较低,表明  $\text{SO}_4^{2-}$  与稀土离子的配位能力较差,3 种稀土元素中以 Y 的硫酸配合物含量较高,是因稀土元素 Y 与  $\text{SO}_4^{2-}$  配合常数较高且有多种结合方式. 3 种稀土的硫酸稀土配合物含量从 0.67% 增至 37.1%.

## 2.2 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度对小麦植株积累稀土元素的影响

小麦幼苗在含不同浓度  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $2.0 \text{ mg/L}$  稀土溶液及对照样中连续培养 30 d,以研究在  $\text{SO}_4^{2-}$  存在下,小麦根部和茎叶对稀土积累的热力学规律,结果见表 3.

由表 3 可看出,与稀土对照样相比,添加  $\text{SO}_4^{2-}$  后,La、Gd 在根部的积累受到不同程度抑制,而对 Y 的积累却有明显提高;茎叶部对 La、Y 的积累变化不明显,对 Gd 积累随  $\text{SO}_4^{2-}$  加入逐渐增加. 表明  $\text{SO}_4^{2-}$  对小麦植株积累稀土有一定的影响,对不同的器官,不同稀土元素影响各不相同. 有关作用机理有待进一步研究.

表 3 数据也表明,稀土元素被植物吸收后,大部分积累在根部,只有少量被输送到植物的地上部分,根与茎叶积累值几乎相差 2 个数量级. 显然植物摄取稀土元素以及随后的输送过程受一系列连续分配过程所控制:稀土溶液和植物根部之间的分配;植物根部与蒸腾流之间的分配;蒸腾流与植物茎叶之间的分配. 被植物根部吸附的稀土元素,要经过木质部运输系统的运输,这样由根部到茎叶的分配过程必然存在浓度差,使得根部与茎叶部的积累值存在显著差异. 另外已有研究表明,稀土元素不能透过质膜,大部分吸着、沉积在细胞壁上,从而阻止了稀土元素向茎叶的输送<sup>[7]</sup>. 小麦在加入  $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  后,培养 15d 后枯萎死亡,可能与高浓度盐的毒害作用有关.

表 3 稀土在小麦根部和茎叶部的积累值

植物	元素	添加 $\text{SO}_4^{2-}$ 的量 $\times 10^{-3} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$				
		0	0.1	1.0	10	50
根	La	694	428	419	399	483
	Gd	884	962	625	381	286
	Y	155	334	347	320	409
茎叶	La	1.54	1.32	1.49	1.43	1.65
	Gd	1.53	1.50	2.29	2.16	3.97
	Y	1.87	2.54	1.75	1.96	2.29

## 2.3 $\text{SO}_4^{2-}$ 对小麦植株积累稀土元素的生长动态影响

根据 2.2 积累实验结果,  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  稀土元素 +  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{SO}_4^{2-}$  为小麦幼苗长势较好的实验条件,在此条件下进行生长动态实验. 小麦幼苗分别于 5, 10, 15, 20, 25, 30d 时取样分析,研究添加  $\text{SO}_4^{2-}$  后小麦幼苗积累稀土元素随时间影响的规律. 小麦根部对稀土的积累值随时间的变化如图 1 所示.

由图 1 看出,在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{SO}_4^{2-}$  存在下,小麦根部对稀土的积累值随时间的增加而不断增长,其积累规律与离子态结果相似<sup>[6]</sup>,根部对稀土的积累符合线性递增函数方程,如表 4 所示.

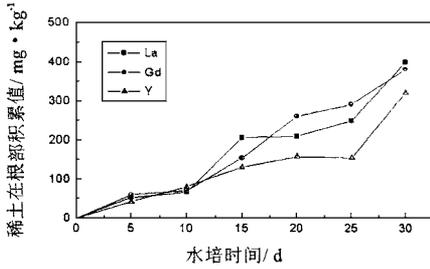


图 1 3 种稀土在小麦植株根部积累值随时间的变化曲线

由图 2 看出, 小麦茎叶对 3 种稀土的积累值均明显小于根部, 且随时间增加亦呈上升趋势, 在实验的 1~ 5d 内有明显增加. 与离子态相比<sup>[6]</sup>, 两者积累规律相同, 这可能由植物生长不同时期代谢过程对微量元素的摄取存在差异所致.

在整个生长动态实验中, 通过对根和茎叶在有 无  $SO_4^{2-}$  情况下积累稀土规律的比较, 可知  $SO_4^{2-}$  的加入对小麦植株吸附稀土随时间的变化无明显影响.

表 4 根部对稀土元素积累值(y)随时间(t)变化方程

元素	方程	R
La	$y = 1.23t$	96.6
Gd	$y = 1.27t$	98.6
Y	$y = 0.89t$	94.1

参考文献

- 1 冉勇, 外源稀土在我国主要土壤中化学形态的研究. 稀土, 1993, 14(2): 31~ 35.
- 2 董倍, 高小霞等. 稀土元素对农业增产作用的研究. III 黄瓜根系对稀土的吸收及对根系伤流的影响. 中国稀土学报, 1992, 10(4): 373~ 378.
- 3 杨元根. 稀土元素的农业地球化学研究. 地质地球化学, 1996, (4): 39~ 43.
- 4 Tu Qiang, Wang Xiaorong et al. Bioaccumulation of the rare earth elements lanthanum, gadolinium and yttrium in carp. Environmental Pollution, 1994, 85: 345~ 350.
- 5 王芹, 孙昊等. 2 种形态稀土在水稻幼苗体内的富集规律研究. 环境科学, 1997, 18(6): 50~ 52.
- 6 王芹, 王晓蓉等. 两种形态稀土在小麦幼苗体内的富集规律的研究. 南京大学学报(自然科学), 1997, 33(4): 544~ 548.
- 7 Brown P H et al. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 1990, (13): 423~ 453.

小麦茎叶部对稀土的积累值随时间的变化如图 2 所示.

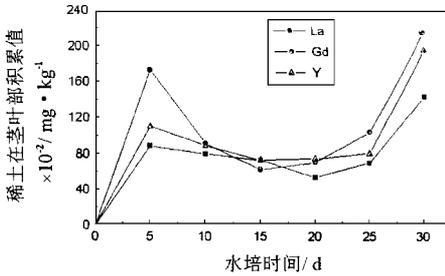


图 2 3 种稀土在小麦植株茎叶部积累值随时间的变化曲线