

# 土壤酸度对稀土元素在小麦体内的生物可利用性及分馏效应的影响

曹心德, 丁竹红, 胡忻, 王晓蓉 (南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093, E-mail: ekxr@netra.nju.edu.cn)

**摘要:** 采用盆栽实验, 研究了土壤酸度对稀土元素在小麦体内的生物可利用性及分馏效应的影响。结果表明: 小麦体内稀土含量与 pH 之间呈二次方程的关系, 在实验 pH 范围内, 随 pH 值升高小麦体内稀土含量逐渐降低, 每种稀土含量随 pH 变化程度表现为:  $Ce > La > Nd > Sm > Gd > Yb > Tb > Eu$ , 表明 Ce 对 pH 值更为敏感, Eu 最小。土壤中 3 种稀土形态的含量顺序为  $B2(NH_2OH \cdot HCl \text{ 提取态}) > B3(H_2O_2 \cdot NH_4Ac \text{ 提取态}) > B1(HAc \text{ 提取态})$ , 随着酸度的降低, B1 有向 B2、B3 转化的趋势。线性回归和多元逐步回归分析表明不同形态的稀土对小麦吸收的贡献程度因单个稀土元素的不同而不同, 但 B1 态是主要的生物可利用态。小麦体内轻重稀土之间分馏系数与 pH 值呈负线性相关, 土壤酸度越大, 分馏系数越大。

**关键词:** 土壤酸度; 稀土元素; 生物可利用性; 分馏效应

中图分类号: X173 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)01-06-0097

## Effects of Soil pH Value on the Bioavailability and Fractionation of Rare Earth Elements in Wheat Seedling (*Triticum aestivum* L.)

Cao Xinde, Ding Zhuhong, Hu Xin, Wang Xiaorong (State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, E-mail: ekxr@netra.nju.edu.cn)

**Abstract:** The effect of soil pH value on the bioavailability and fractionation of rare earth elements (REEs) in wheat seedling (*Triticum aestivum* L.) were investigated. The results showed that the concentration of REEs in wheat decreased with increasing pH value, and their inter-relationship was best expressed as quadratic equation, with correlation coefficients from 0.6003 to 0.9572. The response of individual elements to pH value change tended to be  $Ce > La > Nd > Sm > Gd > Yb > Eu$ , with Ce most sensitive to changing pH conditions and Eu lest. Chemical fractionation indicated that the order of REEs concentration in three fractions could be as follows:  $B2(NH_2OH \cdot HCl \text{ extraction}) > B3(H_2O_2 \cdot NH_4Ac \text{ extract}) > B1(HAc \text{ extract})$ . The increase of pH value resulted in transformation from B1 to B2 and B3. Multiple regression analysis was utilized to obtain the regression equations for prediction plant uptake of REEs. B1 fraction was most available to wheat. Meanwhile, it was found that the fractionation factors of REEs in wheat were negatively correlated with the soil pH value.

**Keywords:** soil pH value; rare earth elements (REEs); bioavailability; fractionation

目前,关于土壤-植物体系中稀土元素的环境化学行为已开展了一些研究工作,如主要类型土壤对稀土元素的吸附、解吸和扩散及其影响条件的研究<sup>[1]</sup>;稀土元素从土壤到植物的传输及在植物体中富集规律的研究<sup>[2]</sup>;稀土元素的形态对稀土生物可利用性的影响<sup>[3,4]</sup>;酸雨条件对土壤中稀土淋溶实验模拟和降水导致稀土在土壤中运动规律的数值模拟研究等<sup>[5]</sup>。然而,外界环境条件的变化对稀土元素的形态、生物

可利用性及分馏效应的研究鲜见报道,而此方面的研究对探讨稀土元素在环境中的转化和归趋,评价稀土农用的生态风险性都具有十分重要的意义。

本实验通过在以引入外源稀土的不同酸度

基金项目:国家自然科学基金重大项目子课题(29890280-1);

江苏省自然科学基金项目(BK99034)

作者简介:曹心德(1966~),男,博士,主要从事环境生物无机化学及环境分析化学研究。

收稿日期:2000-11-03;修订日期:2001-02-15

的土壤中培植小麦,研究酸度的变化对土壤中稀土元素的形态、生物可利用性及小麦体内稀土元素分馏效应的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

(1)仪器 pH-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂);UV2201 紫外分光光度计(日本 Shimadzu 公司);RC28S 高速冷冻离心机(Sorvall

公司);电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国 TJA 公司);LGI0-2.4A 型变速冷冻离心机(北京医用离心机厂);PIX 生化恒温多用培养箱(沈阳市仪器三厂);

(2)材料 实验生物:小麦(*Triticum aestivum* L.);供试土壤:黄棕壤(采自南京中山陵)除去石块、草根等杂物,风干,磨碎,过 18 目铜筛,理化性质见表 1。

表 1 土壤理化性质及稀土元素背景值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 1 Physico-chemical properties and background value of REEs of tested soil

| pH   | CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ | OM/ % | La   | Ce   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd  | Tb   | Yb   | REE |
|------|---------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|-----|------|------|-----|
| 4.42 | 19.7                                  | 1.2   | 36.8 | 77.4 | 49.8 | 9.36 | 1.46 | 8.4 | 0.70 | 5.16 | 223 |

1.2 实验方法

(1)模拟稀土积累土壤培养 取已风干黄棕壤,磨碎过 80 目筛,于 1 kg 土壤中加入稀土元素 50 mg(La: Ce: Nd: Sm: Eu: Gd: Tb: Yb = 4: 4: 4: 2: 1: 2: 1: 2),保持 70 %左右的湿度,间断搅拌,2 周星期后将土壤自然晾干,磨碎,过 18 目铜筛。

(2)土壤 pH 的控制 取原土和稀土积累土壤,加入蒸馏水至水土比为 1: 25: 1,用 1 mol/L NaOH 和 1 mol/L HCl 调节 pH 值为 pH3.30, 4.30, 5.30, 6.30, 7.30,每隔 24h 调节 1 次,培养 1 周,pH 基本保持不变,平衡后,自然晾干,磨碎,过 18 目铜筛,控制后土壤 pH 值为:3.35, 4.42, 5.25, 6.25, 7.30。

(3)土壤中稀土形态的提取<sup>[6]</sup> 第一态(B1):取 0.5 g 干土(过 80 目筛),置于 50 ml 聚乙烯离心管中,加入 20 ml 0.1 mol/L HAc,室温下振荡 16h,3000r/min 下离心 20 min,上层清液经 0.45  $\mu\text{m}$  微膜过滤,滤液中加入 0.2 ml 浓硝酸,ICP-MS 测定<sup>[3]</sup>;第二态(B2):于上一级固相中加入 20 ml 0.1 mol/L  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ,室温下振荡 16h,3000r/min 下离心 20 min,上层清液经 0.45  $\mu\text{m}$  微膜过滤,滤液中加入 0.2 ml 浓硝酸,ICP-MS 测定;第三态(B3):向上一级固相中加入 5 ml 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,置于 25  $^\circ\text{C}$  水浴中 1h,向其中加入 5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  再置于 85  $^\circ\text{C}$  水浴中 1h 至近干,然后加入 25 ml 1 mol/L  $\text{NH}_4\text{Ac}$ ,于室温下振荡

16h,3000r/min 下离心 20 min,上层清液经 0.45  $\mu\text{m}$  微膜过滤,滤液中加入 0.2 ml 浓硝酸,ICP-MS 测定。

(4)小麦盆栽 在 250 ml 的塑料杯中加入 120g 原土或模拟稀土累积土壤,加 20 ml 蒸馏水,植入 20 棵长势良好且基本一致的小麦幼苗,平行 2 份,在生长过程中,每盆施以 50 ml 培养液(含 N、P 分别为 20 mg/L),含水量保持在土壤含水量 70 %左右,于温室中培养 20 d。

1.3 统计分析

运用 Statgraphics 软件对实验数据作相应的统计处理。

2 结果与讨论

2.1 土壤酸度对小麦累积稀土元素的影响 根据图 1,低 pH 值(pH3.35)条件下小麦根和茎叶中稀土含量相对很高,随 pH 值升高,小麦根中含量逐渐减小,但变化幅度不大,这可能是由于在对照原土中可利用性稀土含量低,而根对稀土的吸收主要是吸附在细胞壁上,在根的吸附未达饱和前,可利用的形态几乎都被利用,在 pH3.35 时由于酸度较高,非可溶性稀土溶出,可利用的量相对多,在其它 pH 值条件下,稀土可利用的量相对少。图 2 表明稀土积累土壤组小麦根及茎叶中稀土含量随 pH 值变化,不难看出,小麦体内稀土含量随 pH 值减小而增大,值得注意的是在 pH3.35 时小麦体内稀土含量急剧增大,小麦根中稀土含量与 pH

值之间呈二次方程的关系,相关方程及相关系数见表 2.与 Sims 等人的研究结果相类似<sup>[7]</sup>,这种情况可能与在不同的 pH 时稀土的变化幅度不同有关.根据图 1 和 2,发现随 pH 值逐渐降低,稀土增加的幅度开始较小,但当 pH 为 3.35

时,小麦体内稀土含量突然增加,增加的幅度急剧增大,这种变化幅度不同会导致线性关系较差.从表 2 中反映的变化趋势的  $a$  值可以看出,每种稀土含量随 pH 变化程度不相同,基本上表现为:Ce > La > Nd > Sm > Gd > Yb > Tb >

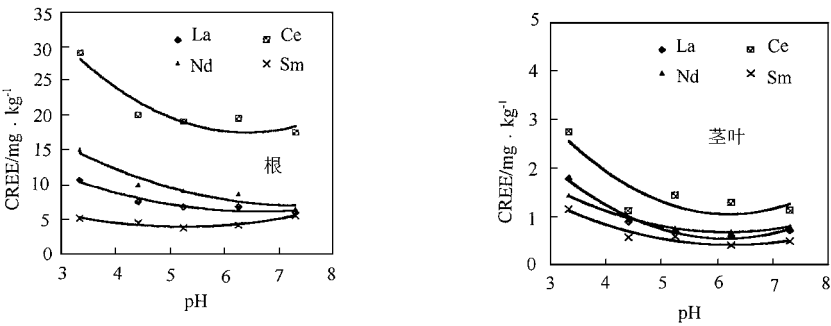


图 1 对照小麦根与茎叶中稀土含量与 pH 值之间的关系

Fig.1 Effects of pH value on the REEs concentration in root and upper tissue of wheat grown in contrast soil

表 2 小麦根中稀土含量与土壤 pH 值之间的二次方程及相关系数

Table 2 Correlation model ( $y = ax^2 + bx + c$ ) between soil pH value and REEs concentration in roots of wheat

| 元素 | 对照原土 |        |      |        | 稀土累积土壤 |        |      |                      |
|----|------|--------|------|--------|--------|--------|------|----------------------|
|    | $a$  | $b$    | $c$  | $R^2$  | $a$    | $b$    | $c$  | $R^2$                |
| La | 0.47 | - 5.92 | 24.8 | 0.8271 | 16.2   | - 110  | 192  | 0.9524 <sup>1)</sup> |
| Ce | 1.31 | - 16.1 | 67.1 | 0.7758 | 25.9   | - 175  | 307  | 0.9561 <sup>1)</sup> |
| Nd | 0.19 | - 1.34 | 11.1 | 0.7936 | 16.0   | - 108  | 188  | 0.9544 <sup>1)</sup> |
| Sm | 0.38 | - 2.24 | 7.23 | 0.9404 | 9.51   | - 63.8 | 111  | 0.9572 <sup>1)</sup> |
| Eu | 0.04 | - 0.25 | 0.80 | 0.6003 | 3.15   | - 21.0 | 35.2 | 0.9554 <sup>1)</sup> |
| Gd | 0.45 | - 3.60 | 13.3 | 0.7980 | 6.95   | - 45.9 | 77.5 | 0.9542 <sup>1)</sup> |
| Tb | 0.11 | - 0.62 | 1.99 | 0.6986 | 3.89   | - 25.1 | 41.4 | 0.9451               |
| Yb | 0.17 | - 0.98 | 2.13 | 0.9414 | 8.02   | - 52.1 | 83.4 | 0.9503 <sup>1)</sup> |

1) 表示显著相关( $p < 0.05$ )

Eu,表明 Ce 对 pH 值更为敏感, Eu 最小.

2.2 pH 变化对土壤中稀土元素的存在形态的影响

采用欧盟标准协会(BCR)提出的三态法连续提取土壤中稀土元素的形态<sup>[6]</sup>,即将土壤中稀土元素形态分为 B1(水溶性、可交换性、及碳酸盐吸附性)、B2(铁锰氧化物吸附性)、B3(有机结合态和硫化物结合性).结果如图 3,可以看出,3 种形态的含量顺序为 B2 > B3 > B1,也就是说铁锰氧化物结合态含量最高,而有机结合态和硫化物结合态含量最少.同时还可以观察到 pH 的变化会引起形态的改变. B1 态含量随

pH 值的升高显著降低,并且在 pH3.35 时的含量比其它 pH 值要高出很多,而 B2、B3 态含量随 pH 值的升高反而逐渐增大,但变化不是很明显,综合 B1、B2、B3 的变化趋势,不难发现随着酸度的降低, B1 有向 B2、B3 转化的趋势.这是因为铁锰氧化物吸附稀土是一种专性吸附,随 pH 值的升高,  $RE(OH)^{2+}$  与铁锰氧化物表面上的  $-OH$  生成表面配合物,有利于吸附.土壤中有有机物主要是腐殖酸类,当 pH 增大时,腐殖酸离解成有机阴离子,有利于与稀土离子结合.

2.3 土壤中各形态稀土生物可利用性及相关性分析

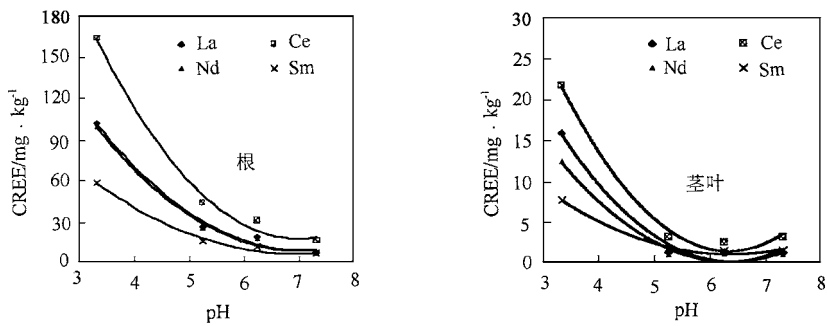


图 2 稀土累积土壤中小麦根与茎叶中的稀土含量与 pH 值之间的关系

Fig.2 Effects of pH value on the REEs concentration in root and upper tissue of wheat grown in rare earth contaminated soil

土壤中稀土元素的形态对稀土的生物可利用性影响较大,不同的形态生物可利用性不同.由表 3 可以看出,对照原土的小麦根内 La、Ce 与 B1 态呈显著正相关,Nd 含量与 B1、B3 态成

显著正相关;当向土壤中加外源稀土时,小麦的吸收几乎全部与 B1 态极显著正相关.表明以醋酸提取的水溶性、可交换性及碳酸盐吸附性稀土是植物最易吸收的.

表 3 小麦各部分中稀土含量与土壤各形态中稀土含量之间的线性相关系数

Table 3 Correlation coefficients between the concentrations of REEs in wheat and those in each species of REEs in soil

| 元素 | 形态 | 对照原土                   |          | 稀土累积土壤                 |                        |
|----|----|------------------------|----------|------------------------|------------------------|
|    |    | 根                      | 茎叶       | 根                      | 茎叶                     |
| La | B1 | 0.8347 <sup>1)</sup>   | - 0.4136 | 0.9954 <sup>2)</sup>   | 0.9946 <sup>2)</sup>   |
|    | B2 | - 0.9987 <sup>2)</sup> | - 0.0637 | - 0.8742               | - 0.8971               |
|    | B3 | 0.7974                 | 0.6020   | - 0.9445               | - 0.9067               |
| Ce | B1 | 0.8459 <sup>1)</sup>   | - 0.6400 | 0.9992 <sup>2)</sup>   | 0.9906 <sup>2)</sup>   |
|    | B2 | - 0.9917 <sup>2)</sup> | 0.3420   | - 0.8992               | - 0.9572 <sup>2)</sup> |
|    | B3 | 0.5354                 | 0.6073   | - 0.9911               | - 0.9978 <sup>2)</sup> |
| Nd | B1 | 0.9526 <sup>2)</sup>   | - 0.4575 | 0.9893 <sup>2)</sup>   | 0.9828 <sup>2)</sup>   |
|    | B2 | - 0.4404               | - 0.5012 | - 0.9971 <sup>2)</sup> | - 0.9923 <sup>2)</sup> |
|    | B3 | 0.9927 <sup>2)</sup>   | - 0.5617 | - 0.9239 <sup>1)</sup> | - 0.9472 <sup>1)</sup> |
| Sm | B1 | - 0.4003               | - 0.5828 | 0.9962 <sup>2)</sup>   | 0.9969 <sup>2)</sup>   |
|    | B2 | 0.0941                 | 0.6738   | - 0.9611 <sup>2)</sup> | - 0.9900 <sup>2)</sup> |
|    | B3 | 0.8217                 | 0.1221   | - 0.9777 <sup>2)</sup> | - 0.9889 <sup>2)</sup> |

1) 显著相关(  $p < 0.05$  ) 2) 极显著相关(  $p < 0.01$  )

为了探讨不同形态的稀土 B1、B2、B3 及土壤酸度对小麦吸收的贡献程度,将 B1、B2、B3 及 pH 值视为独立可变因子,并对其进行多元逐步回归.表 4 给出了多元逐步回归方程及相关系数.可以看出,小麦根中的 Sm 和 Gd 及茎叶中的 Eu 仅与土壤中有机关合态 B3 有显著正线性关系,表明 B3 是根中的 Sm 和 Gd 及茎叶中的 Eu 吸收的主要贡献者,根中的 Ce 仅与土壤中有机关合态 B1 有显著正线性关系,表明 B1 是根中的 Ce

吸收的主要贡献者.因此,Sm、Gd、Eu 和 Ce 4 种元素可用最简单的线性方程预测其生物可利用性.根中的 La 和 Tb 以及叶中的 Yb 与 B1、B2 显著相关,根中的 Nd 和叶中的 Tb 与 B1、B3 显著相关,La、Ce、Nd、Sm、Gd、Yb 均与 pH 值呈负相关.总之,不同形态的稀土对小麦吸收的贡献程度因单个稀土元素的不同而不同.

2.4 植物根稀土元素分馏系数与 pH 值之间的关系模式

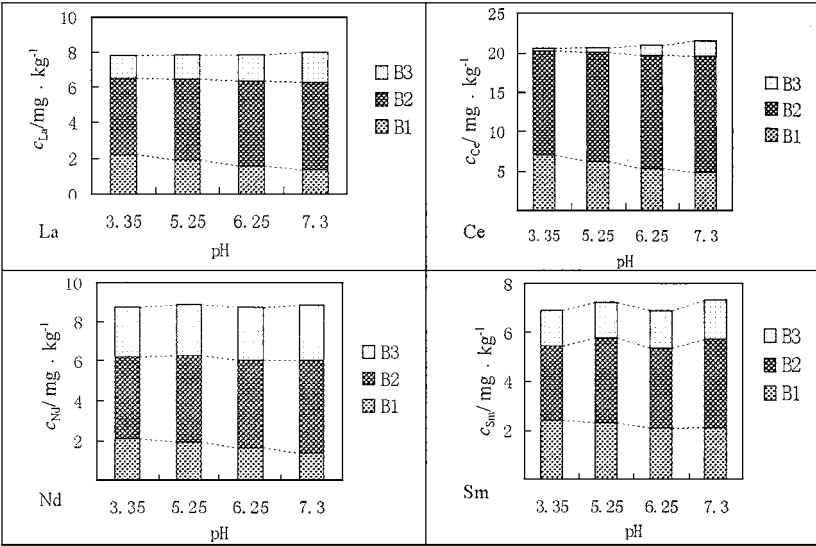


图 3 pH 值对原土中稀土形态的影响

Fig. 3 Effects of pH on the distribution of REEs in B1 , B2 , and B3 in contrast soil

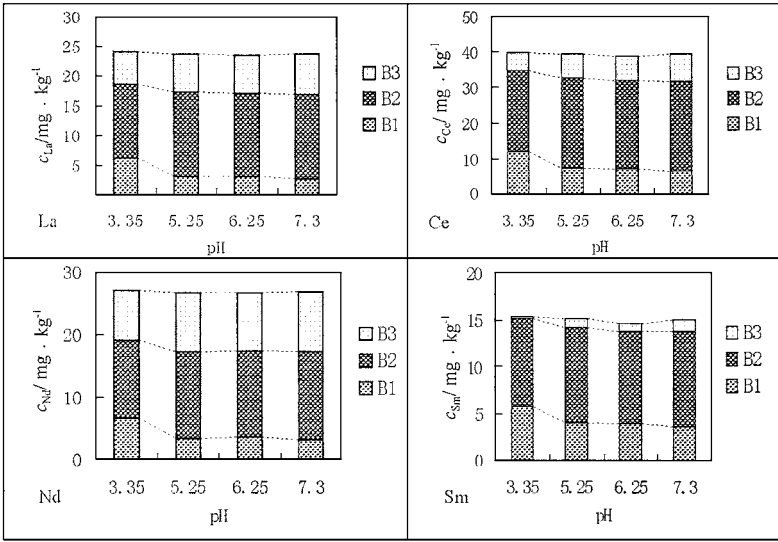


图 4 pH 值对稀土累积土壤中稀土形态的影响

Fig. 4 Effects of pH on the distribution of REEs in B1 , B2 , and B3 in rare earth contaminated soil

以  $\Sigma(\text{La} + \text{Ce} + \text{Nd} + \text{Sm}) / \Sigma(\text{Eu} + \text{Gd} + \text{Tb} + \text{Yb})$  的比值定义为稀土元素的分馏系数,它表示轻重稀土元素之间的分异大小,从某种程度上能反映植物吸收与外界环境之间的关系.以分馏系数对 pH 值作图(图 5),可以看到,小麦根部稀土元素的分馏系数与 pH 之间呈负线性相关模式.随 pH 值的降低,轻重稀土元素之

间的分馏程度越大.同时,还可以观察到,在稀土累积土壤上生长的小麦根部稀土元素的分馏系数对 pH 值的依赖性大于非累积土壤上生长的小麦根部稀土元素的分馏系数对 pH 值的依赖性.由此,可以根据分馏系数模型预测外界环境条件的变化.分馏系数越大,土壤酸度越大.模型方程斜率越大,表明污染程度越大.

表 4 小麦中稀土含量与对照土壤各形态中稀土含量之间的多元逐步回归方程及回归系数

Table 4 Multiple regression equations for REEs concentration in wheat and B1 , B2 , B3 and pH

| 元素 | 多元逐步回归方程                                                             | R <sup>2</sup>                                 |
|----|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| La | Yr = 51 .67 + 0 .58B1 - 12 .84B2 - 2 .21pH                           | 0 .9997 <sup>2)</sup>                          |
| Ce | Yr = 273 .16 + 28 .01B1 - 1 .29pH                                    | 0 .9834 <sup>1)</sup>                          |
| Nd | Yr = - 117 .23 + 1 .51B1 + 43 .37B3 - 5 .67pH                        | 0 .9998 <sup>2)</sup>                          |
| Sm | Yr = - 5 .07 + 13 .07B3 - 9 .21pH                                    | 0 .6752                                        |
| Eu | Yr = 1 .07 - 3 .38B2 + 0 .88B3<br>Yl = - 0 .97 + 5 .17B3             | 0 .9863 <sup>1)</sup><br>0 .9917 <sup>2)</sup> |
| Gd | Yr = - 5 .88 + 13 .58B3 - 7 .23pH<br>Yl = 4 .68 - 6 .09B1 - 3 .60B3  | 0 .5943<br>0 .9949 <sup>2)</sup>               |
| Tb | Yr = 6 .75 + 36 .75B1 - 26 .50B2<br>Yl = 4 .00 - 32 .30B1 - 15 .46B3 | 0 .9963 <sup>1)</sup><br>0 .9981 <sup>2)</sup> |
| Yb | Yr = 5 .95 - 17 .36B2 - 3 .24pH<br>Yl = 1 .85 + 2 .15B1 - 6 .19B2    | 0 .9593 <sup>1)</sup><br>0 .9945 <sup>2)</sup> |

1) 显著相关(  $p < 0.05$  ) 2) 极显著相关(  $p < 0.01$  ) ; Yr, Yl 分别表示小麦根和茎叶中的稀土含量

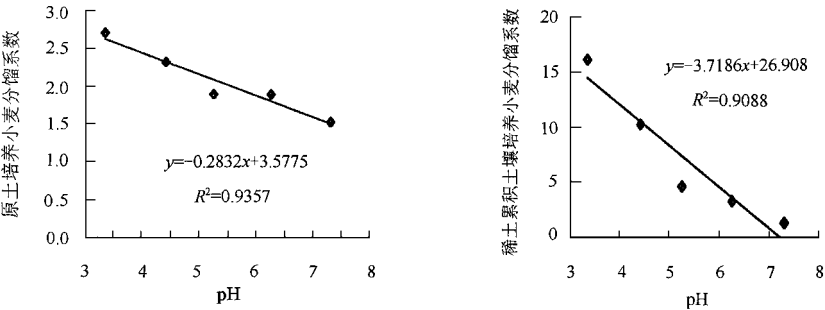


图 5 植物根稀土元素分馏系数与 pH 值之间的关系模式

Fig.5 Correlation model between pH value and REEs fractionation factors in roots of wheat

参考文献 :

1

冉勇,刘铮. 我国主要类型土壤对稀土元素的吸附和解吸特征. 中国稀土学报, 1992, 10(4) : 252 ~ 256 .

2

Cao Xinde, Chen Ying, Gu Zhimang, Wang Xiaorong. Determination of rare earth elements in soil and plant sample by ICP-MS. Intern. J. of Environ. Anal. Chem., 2000, 75 (4) 295 ~ 302 .

3

Cao Xinde, Wang Xiaorong, Zhao Guiwen. Assessment of the bioavailability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. Chemosphere, 2000, 40(1) : 23 ~ 28 .

4

Li Fuliang, Shan Xiaoquan, Zhang Tianhong, Zhang Shuzheng. Evaluation of plant availability of rare earth elements in soil by chemical fraction and multiple regression analysis. Environmental Pollution, 1998, 102 : 269 ~ 277 .

5

陈照喜,王晓蓉,田笠卿. 模拟酸雨下土壤中 REE 的环境行为和植物可利用性研究. 环境科学学报, 1995, 15(1) : 32 ~ 37 .

6

Quevauviller Ph., Rauret G, Griepink B. Single and sequential extraction in sedimeents and soils. Intrn. J. of Environ. Anal. Chem., 1993, 53 :231 ~ 235 .

7

Sims J T, Kline J.S. Chemical fraction and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. J. Environ. Qual., 1995, 20 : 387 ~ 395 .