小麦籽粒中痕量稀土元素的背景含量及分布特征

梁涛 章申 王立军 颜备战
王耐芬^④ 刘虎生^④ 王小燕^④

(中国科学院地理研究所, 北京 100101; ④北京医科大学公共卫生学院, 北京 100083)

摘要 通过 ICP-MS 方法, 测定了采自种子库的 60 个不同品种小麦籽粒样品中 15 种痕量稀土元素(REE)的背景含量. 观察了小麦籽粒中 REE 含量的分布模式, 并与土壤中 REE 平均含量进行了对比, 同时与有关文献中的测定结果进行了对照. 研究结果表明, 小麦籽粒中的 REE 背景含量介于 $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 比土壤中 REE 的平均含量低 3~4 个数量级; 其分布模式为轻稀土含量相对较高、铈轻度亏损型, 与土壤类似. 本研究得出的数据能够准确地表征小麦籽粒中 15 种 REE 的背景含量.

关键词 稀土元素 小麦籽粒 背景含量 分布模式 ICP-MS

迄今为止, 稀土的农用研究已在国内开展了近 30 年. 大量的实践证明施用适量的稀土可以提高农作物的产量和品质^[1]. 但稀土的长期施用引发的与环境密切相关的残留和积累问题也越来越引起人们的关注^[2]. 已有的研究主要侧重于对比稀土施用前后农作物各部位及土壤中的 REE 含量及分布模式的变化^[3,4]. 其中虽然也有少量研究报道了小麦籽粒中 REE 的含量, 但由于涉及的样品数量和品种极少^[5], 分析方法的限制^[6]或研究目的不同(对 GBW 08503 小麦标样中的 REE 定值)^[7], 至今尚缺乏对大量小麦籽粒样品中 15 种 REE 背景含量的系统研究. 作为食物链重要一环的小麦, 其籽粒中的 REE 含量直接关系到人体健康. 系统准确地获取小麦籽粒中 15 种稀土元素的背景含量并分析其分布特征, 对于研究稀土元素在整个生态系统中的迁移、转化、循环和归宿, 以及生物和环境效应都具有重要意义^[8]. 本研究利用 ICP-MS 分析技术, 系统测定了国内外不同品种的 60 个小麦籽粒样品中 15 种痕量稀土元素的背景含量, 同时与土壤中 REE 的平均含量及分布模式进行了对比, 旨在为环境中稀土的长期累积、稀土农用的风险性评价等研究提供基础数据.

1 材料与方法

从北京农业科学研究院品种资源研究所和中国科学院遗传研究所的小麦种子库中选择 60 个产地与品种各异、具有代表性的小麦籽粒样品, 其中包含来自国内 14 个省 35 个市的 42 个国内样品和从日本等 12 个国家收集的 18 个国外样品.

将小麦籽粒用亚沸水洗净、晾干后在玛瑙研钵中研成粉末状, 再烘干到恒重. 准确称取 0.500 0 g 样品置于消化杯中, 用 HNO_3 和 HClO_4 混合液消解, 最后将消解后样品定量转移到容量瓶中, 加入 20 μL 浓度为 $2.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Re 内标液, 制成待测样品. 利用美国 Perkin Elmer Sciex 公司 Elan 5000 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), 在北京医科大学公共卫生学院经过实验获得的最佳操作参数条件下, 同时测定 15 种 REE 的含量. 有关此仪器的操作参数、灵敏度和误差数据参见文献[9]. 测定中所有试剂均为高纯, 实验用水为 $18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ 的超纯水. 分

析结果用 Statistica 5.0 统计分析软件和 Excel 97 处理. 在本项研究中, 样品的选择、处理、分析测定及数理统计过程均有严格的质量保证.

为检验分析方法的可靠性, 对混合麦种消化液进行了稀土元素加标回收实验($n=6$). 分析结果表明, 15 种稀土元素的加标回收率在 81%~100.8% 范围内, 平均 92.4%, 说明分析方法是可靠的.

2 结果与讨论

2.1 稀土元素在小麦籽粒中的背景含量

在对小麦籽粒中 REE 含量做统计分析之前, 首先进行了数据的异常值处理和分布检验^[10]. 按照传统的域法($\mu \pm 3\sigma$) 对部分异常值进行了剔除或降值处理. 峰度和偏度检验的结果表明, 所测小麦籽粒中各 REE 含量不符合正态分布, 而符合或近似符合对数正态分布. 因此, 应以几何均值和几何标准差来表述小麦籽粒中 REE 含量的大小特征和离散特征. 统计结果如表 1 所示.

表 1 小麦籽粒中 15 种稀土元素的背景含量(单位: $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	范围	几何均值	几何标准差	元素	范围	几何均值	几何标准差
La	4.90~ 84.30	16.80	2.19	Dy	0.23~ 1.90	0.73	1.60
Ce	6.40~ 71.90	26.96	1.75	Ho	0.02~ 0.64	0.11	1.81
Pr	0.63~ 6.60	1.90	1.69	Er	0.04~ 0.87	0.34	1.78
Nd	1.20~ 22.60	6.76	1.82	Tm	0.01~ 0.24	0.06	1.75
Sm	0.27~ 3.80	1.11	1.70	Yb	0.11~ 0.75	0.39	1.53
Eu	0.11~ 0.81	0.29	1.52	Lu	0.02~ 0.14	0.07	1.47
Gd	0.43~ 3.30	1.16	1.52	Y	0.93~ 13.20	4.40	1.62
Tb	0.03~ 0.40	0.13	1.72				

从表 1 可以看出, 小麦籽粒中稀土元素的背景含量不仅非常低(在 $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 范围内), 而且离散程度较大(几何标准差均在 1 以上), 此结果既反映了作为植株中稀土含量最低部位的籽粒本底含量的特征, 同时也体现了不同样品在品种和地域方面的差异.

2.2 小麦籽粒中稀土元素的分布特征

按照地球化学通用的方法^[11], 将麦粒中的 REE 平均含量与全球土壤中 REE 含量的均值^[12]用球粒陨石中 REE 丰度标准化, 获得了如图 1 所示的分布模式图. 为进一步描述小麦籽粒中稀土元素的分布特征, 分别求算了小麦籽粒与土壤中 REE 平均含量的分布参数, 如表 2 所示.

表 2 麦粒中 REE 的含量与土壤中 REE 含量的分布特征参数对比^{a)}(单位: $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

特征参数	麦粒	土壤
ΣREE	56.81	176 800
ΣLREE	53.82	157 200
ΣHREE	2.99	19 600
$\Sigma\text{LR} / \Sigma\text{HR}$	18.00	8.01
δEu	0.88	0.66

a) ΣREE 为 14 种稀土元素(Pm 除外) 含量总和; ΣLREE 为轻稀土元素(La-Eu) 的含量总和; ΣHREE 为重稀土元素(Gd-Lu) 的含量总和; $\Sigma\text{LR} / \Sigma\text{HR}$ 为轻稀土与重稀土含量比; δEu 表示铕异常值

从图1的曲线及表2中的数据可以看出,小麦籽粒中REE的含量分布呈现斜率为负值的模式,轻稀土含量明显高于重稀土, Eu异常不明显. 与土壤中REE的含量相比,麦粒中REE的含量远低于土壤,相差 $10^3 \sim 10^4$ 倍. 从分布模式上看,麦粒与土壤相似,均呈现负斜率模式,这表明稀土元素在土壤-植物系统中生物作用的分异不明显,即小麦籽粒对REE进行选择吸收不明显. 但进一步对比麦粒与土壤的REE分布特征可以发现,麦粒中轻、重稀土的含量比值(18.00)显著高于土壤(8.01),说明麦粒中轻稀土元素比重稀土元素更丰富些. Eu的亏损程度也有一定差异,麦粒中的Eu表现为轻度亏损(0.88),而土壤则表现为中度亏损(0.66). 可见,小麦籽粒中REE的分布模式属于轻稀土含量相对较高、Eu轻度亏损型.

图1 麦粒中REE含量分布模式及与土壤的对比

麦粒和土壤中REE分布模式的相似表明麦粒中的稀土元素主要来自土壤,但稀土元素在植物体内的吸收和迁移是个复杂过程,不同品种的小麦对每种稀土元素的吸收能力不尽相同,将所有数据进行几何平均所得的统计数值可以真实地表征小麦籽粒中REE含量的背景水平.

2.3 研究结果与文献中报道的对比

文献中有关小麦籽粒中REE含量的数据报道很少,并且主要是基于单一品种、少数样本测定的结果. 在测定方法方面,早期研究大多采用中子活化法(INAA). 从研究目的上看,测定小麦籽粒中REE含量或者是用于对比施用稀土微肥前后的累积情况,或者是摸索对小麦标准物的定值. 为查明小麦籽粒中REE的背景含量,现将本研究中获得的数据与有关文献中的数据进行对比,如表3所示.

表3 研究结果与有关文献的对比 (单位: $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

稀土元素	本研究结果	文献[7]	文献[5]	文献[6]
La	16.80	15.50	3.19	5.00
Ce	26.96	28.70	未检出	< 7.50
Pr	1.90	3.15	—	—
Nd	6.76	15.50	未检出	< 40.00
Sm	1.11	2.40	0.48	0.70
Eu	0.29	1.20	0.11	0.60
Gd	1.16	2.40	—	—
Tb	0.13	0.31	未检出	< 0.20
Dy	0.73	2.01	—	—
Ho	0.11	0.28	—	—
Er	0.34	0.86	—	—
Tm	0.06	0.11	—	—
Yb	0.39	0.85	< 0.80	< 0.80
Lu	0.07	0.12	< 0.20	< 0.20
测定方法	ICP-MS	ICP-MS	INAA	INAA

从表3可以看出, 尽管测定方法和研究目的不同, 测定结果基本处于同一数量级. 本研究中测定的REE含量数据介于不同文献中测定的数据之间, 比小麦粉标样GBW 08503略低, 但高于用中子活化法测定的有关数据. 从稀土总量(Pm和Y除外)上看, 本研究结果($56.81 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)显著低于有关报道的国内($260 \sim 3150 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、国外($110 \sim 1970 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)小麦中稀土总量水平^[13]. 由于在本研究中分析了较大样本量(60个)的小麦籽粒样品, 且其来源和品种各异, 同时采用了精度很高的ICP-MS测定方法, 从而比较全面地反映了小麦籽粒中REE背景含量的综合信息. 为此, 本研究数据可作为今后相关研究的背景值数据.

3 结论

(1) 小麦中15种稀土元素的背景含量分别为(以 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 计): La (16.80), Ce (26.96), Pr (1.90), Nd (6.76), Sm (1.11), Eu (0.29), Gd (1.16), Tb (0.13), Dy (0.73), Ho (0.11), Er (0.34), Tm (0.06), Yb (0.39), Lu (0.07), Y (4.40), 总量为61.21.

(2) 小麦籽粒中REE的分布模式为轻稀土含量相对较高、Eu轻度亏损型, 与土壤相似.

(3) 本研究获得的麦粒REE含量数据可以作为今后相关研究的背景数据.

致谢 感谢北京农业科学研究院品种资源研究所的宋春华老师和中国科学院遗传研究所的李大伟、欧阳平老师为本研究提供了不同品种的小麦籽粒. 本工作为中国科学院重点基金(K2952-J1-006)、国家自然科学基金(批准号: 49771070)和博士后基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 解惠光. 中国稀土元素在农业上应用研究进展. 科学通报, 1991, 36(8): 561~ 564
- 2 刘书娟, 王立军, 章 申, 等. 长期喷施稀土对土壤-植物(小麦)系统中稀土元素分布、累积及运移的影响. 应用生态学报, 1997, 8(1): 55~ 58
- 3 王玉琦, 孙景信, 陈红民, 等. 中子活化法研究稀土矿区植物体中稀土元素的分布特征. 中国稀土学报, 1997, 15(2): 160~ 164
- 4 鲁 棚, 王子健, 王文华, 等. 华北模拟实验块地大气、降水、地表径流和土壤中的稀土浓度分布及施用农用稀土的影响. 中国稀土学报, 1997, 15(2): 155~ 159
- 5 孙景信, 赵 航, 王玉琦, 等. 小麦与水稻植株中稀土元素的含量及其分布的研究. 科学通报, 1992, 37(24): 2273~ 2276
- 6 刘书娟, 王玉琦, 章 申, 等. 长期施用稀土对小麦植株中稀土元素含量及分布的影响. 生态学报, 1997, 17(5): 483~ 487
- 7 刘虎生, 王耐芬, 刘 明, 等. ICP-MS法对国标小麦粉中15种稀土元素的定值研究. 环境化学, 1997, 16(2): 98~ 101
- 8 章 申, 王立军, 张朝生, 等. 中子活化分析技术和稀土元素环境生物地球化学, 现代核分析技术及其在环境中的应用. 北京: 原子能出版社, 1994. 199~ 242
- 9 王耐芬, 王醒方, 陈 清, 等. 电感耦合等离子体-质谱法测定成人脏器样品中痕量稀土元素的研究. 环境化学, 1995, 14(3): 215~ 219
- 10 陶 澍. 应用数理统计方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1994. 40~ 42, 92~ 95, 160~ 163, 183~ 187
- 11 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学, 北京: 科学出版社, 1989. 5~ 19
- 12 王玉琦, 孙景信. 土壤中稀土元素的含量和分布. 环境科学, 1991, 12(5): 51~ 54
- 13 苏德昭, 高俊全, 王淮洲. 植物性食品中的稀土含量. 中国稀土学报, 稀土卫生毒理学专集, 1985: 95~ 98

(1999-05-20 收稿, 1999-08-17 收修改稿)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1999-44-23-2570-x>