

# 利用中子活化分析技术测试稀土元素在黄土区 主要作物体内的吸收及分布特征

琚彤军 刘普灵 李雅琦 张梅花 杨明义

中国科学院  
(水利部) 水土保持研究所·陕西杨陵·712100

**摘要** 通过室内盆栽及小区试验,采用先进的中子活化分析技术(INAA),分析测试了小麦、黄豆、谷子、玉米等黄土高原主要农作物对稀土元素(REE)的吸收及其在植株不同生长期各部位的分布情况。全套数据为黄土高原稀土农用提供了基础资料,以期获得稀土元素对作物影响作用的重要信息,为稀土在黄土高原大面积推广提供科学依据。 中图分类号: S512.106.2

**关键词:** 中子活化分析 稀土元素 吸收 分布

## Absorption and Distribution Characteristics of Main Crops in Loess Plateau to REE Determined With INAA Technique

Ju Tongjun Liu Puling Li Yaqi Zhang Meihua Yang Mingyi

(Institute of Soil and Water Conservation, the Chinese Academy of Sciences and Ministry of  
Water Resources, Yangling District, Shaanxi Province, 712100, PRC)

**Abstract** Physically based on the green house and yield experiments, and advanced INAA (Instrument Neutron Activity Analysis) technique, the absorption and distribution characteristics of REE(Rare Earth Elements) in main crops of loess plateau are determined and analysed. All data determined provide basic material for the application of REE to agriculture. The important information that REE influence on crops is expected to obtain from the research results. These achievements provide scientific evidences for wide application of REE in loess plateau region.

**Keywords** INAA; REE; absorption; distribution

我国有丰富的稀土资源,其储量相当于世界其它国家储量总和的好几倍,沉睡的资源只有得到开发和实际应用才能形成优势,稀土农用研究就是围绕综合利用我国稀土资源开始的。从 70 年代开始,经过我国科研工作者的不断努力,我国的稀土农用技术取得了重大突破,大量的试验证明,稀土元素具有生理活性,能刺激农作物生长,确能不同程度提高作物产量<sup>[1]</sup>。农用稀土已在我国农村得以推广。我们在我国目前已有的稀土农用研究基础上,运用先进的中子活化技术,针对黄土高原干旱一半干旱地区农用稀土研究比较迟缓的实际情况,以及黄土高原特殊的土壤地化区域特性,研究黄土高原不同作物对稀土元素吸收富集能力和体内运移状况,进行了室内盆栽及小区试验,观察小麦、黄豆、谷子、玉米对稀土元素的吸收及其在植株不同部位的分布情况,以探索促进农用稀土在黄土高原得以广泛推广的有效途径。

# 1 试验处理和分析方法

## 1.1 试验材料

供试稀土元素为河南商丘产硝酸农用稀土,含量 38%。供试作物品种为小麦: 8329 早丰 1 号、长武 131 长武 85; 黄豆: 巨丰; 谷子: 辐谷 4号; 玉米: 陕丹 9号。

## 1.2 试验处理

(1) 小麦试验布设在长武王东试区内,试验设置 4个处理: 农用稀土拌种和对照; 农用稀土喷施和对照,喷施时间为小麦抽穗期,每个处理 3个重复。在小麦苗期采集拌种样品,成熟期采集喷施样品。(2) 黄豆采用盆栽试验,样品和对照各布置 6个重复。施放方法采用喷施法,分苗期和孕穗期 2次进行。采样时间为: 喷施后 7d和 30d 2次采集苗期样品; 孕穗期在成熟前采样。(3) 谷子盆栽试验设 2个处理,喷施与对照,3次重复,喷施时间为孕穗前期,成熟后采集各部位样品。(4) 玉米试验在中国科学院水利部水土保持研究所试验小区进行,为减少样品分析量,采用苗期一次性全株喷施,样品采集分喷施后 15d及结实期 2次进行。以上处理所用稀土量均采用产品介绍浓度: 拌种浓度种子用量为 2g/kg; 喷施浓度为 380mg/kg

## 1.3 分析方法

全部样品稀土元素含量的测定均采用灵敏可靠的仪器中子活化分析(INAA)法,使用我们建立的活化分析程序<sup>[2]</sup>。

所采集样品首先用自来水冲洗干净,在无离子水中浸泡 30min后仍用无离子水洗净,凉干,按植株不同部位分别切成 1cm大小的小段,在 80℃下烘干 2h后称重,然后在 500℃下灰化,最后称取 50mg左右样品封装在 1cm×1cm大小的高纯铝箔小袋内作为活化靶备用。整个过程严格保证样品的代表性以及无交叉污染。

样品辐照在北京原子能科学院的核反应堆上进行,辐射中子积分通量为  $n \times 10^{13} \text{ cm}^2$ 。活化后的样品在多道—计算机系统上测量计数,探测器采用 Ortec-HPGe高纯锗探测器。测量过程中严格保证标准样品和待测样品的几何条件相同,这样获得的计数经过衰变校正、测量时间与样品重量归一化后,分析样品中各元素的含量由下式计算:

$$C_j = S_{ej} / S_{dj} \times S_{pj} \quad j = 1, 2, \dots, n$$

表 1 质控样品的中子活化分析结果<sup>[3]</sup>

mg/kg

元素	INAA 检测线	BCR-1		MAG-1	
		分析值	保证值	分析值	保证值
La	<0.1	25.2±1.5	25.0±0.1	41.9±2.4	46.0
Ce	<0.1	53.1±2.5	53.7±0.8	95.1±5.9	94.0±7.0
Nd	1	31.0±1.0	28.0±1.0	39.0±5.0	44.0±3.0
Sm	0.01	7.09±0.59	6.58±0.17	7.62±0.7	7.80±0.90
Eu	0.01	2.12±0.07	1.96±0.05	1.60±0.16	1.60±0.20
Tb	0.01	0.80±0.15	1.05±0.09	1.0±0.19	1.0±0.06
Yb	0.1	3.7±0.2	3.4±0.1	2.6±0.4	3.0±0.3
Lu	0.01	0.5±0.09	0.5±0.03	0.37±0.02	0.40

注:表中 BCR-1, MAG-1为质控样品。

式中:  $n$ ——被分析元素数;  $C_j$ ——第  $j$ 种元素浓度;  $S_{dj}$ ——标准样品中单位重量第  $j$ 种元素的计数;  $S_{pj}$ ——被测样品单位重量第  $j$ 种元素的计数;  $S_{ej}$ ——标准样品第  $j$ 种元素浓度。需要说明的是,所测样品的稀土含量均为灰分含量。为了保证分析精度,我们在每批分析样品中

均加入国际通用的标准参考物质 (SRMs) 做为质控样品。表 1 列出了质控样品的分析结果及中子活化分析对有关 REE 的检测线。从表中可以看出: 中子活化分析对稀土元素有十分满意的精度和准确度

## 2 结果分析

### 2.1 稀土元素在小麦体内的吸收、运转

表 2 是小麦在苗期、成熟期, 各个品种经不同处理后, 植株各部位的稀土元素含量 (3 次重复的平均值)。

表 2 小麦不同生长期稀土元素含量 mg/kg

生长期	处理	品种	分布部位	元素含量						
				La	Sm	Ce	Nd	Eu	Σ	
苗期	拌种	8329	根	254.3	3.21	18.65	234.4	0.96	511.5	
			叶	13.42	1.64	18.65	10.84	0.46	45.0	
			Σ	267.7	4.85	37.3	245.2	1.42	556.6	
	旱丰 1 号	8329	根	90.18	2.87	111.5	53.01	0.64	258.2	
			叶	9.10	0.86	11.8	9.11	0.23	31.0	
			Σ	99.3	3.7	123.3	62.1	0.9	289.4	
	对照	长武 131	根	18.12	2.39	28.0	48.07	0.39	96.97	
			叶	5.08	0.63	6.12	7.20	0.20	19.23	
			Σ	23.2	3.1	34.1	55.3	0.6	116.2	
	成熟期	喷施	8329	根	86.88	2.89	116.8	4.42	0.70	211.7
				茎	10.28	0.12	12.60	7.00	0.18	30.2
				叶	21.30	0.96	263.3	152.3	0.55	438.4
籽实				15.42	-	9.81	7.71	0.06	33.0	
Σ				133.9	4.0	402.5	171.4	1.5	713.3	
对照		8329	根	26.65	2.46	36.91	15.48	0.44	81.9	
			茎	2.16	0.05	0.86	-	0.27	5.3	
			叶	32.14	0.69	41.34	20.35	0.24	94.8	
			籽实	-	-	1.25	-	0.03	1.3	
Σ		61.0	3.2	82.4	35.8	1.0	183.4			
喷施		85	根	33.7	2.85	49.01	13.05	0.68	99.3	
			茎	4.52	0.09	5.58	-	0.14	10.3	
	叶		63.76	0.67	79.49	9.33	0.21	153.5		
	籽实		18.07	1.88	3.06	5.35	0.10	28.7		
	Σ		120.1	5.5	137.1	27.9	1.13	291.8		
对照	85	根	59.45	3.24	76.51	18.81	0.67	158.7		
		茎	12.17	0.19	14.88	1.24	0.10	28.6		
		叶	13.66	0.15	17.90	0.74	0.13	32.6		
		籽实	27.23	-	4.43	3.27	0.08	35.0		
		Σ	112.5	3.6	113.7	24.1	1.0	254.9		

注: “-”为低于检测线, 计算时以零计。

从表中可以看出, 小麦拌种后苗期稀土元素的含量, 无论总的稀土元素含量还是单个元素含量均是根部高于叶部, 说明通过拌种的稀土元素绝大部分积累在根部。随小麦品种的不同, 根部和叶部的含量也不相同。由于农用稀土中 La, Ce, Nd 元素的含量较高, 相应地小麦对这些元素的积累量较大。小麦通过根部吸收的元素 Sm, Eu 之间具有一定的比例关系, 约为  $Sm/Eu = 3.1$ , 这一关系不受小麦吸收部位和是否拌种的影响。

表 2 还可看出, 喷施农用稀土后, 稀土元素主要集中在叶部, 含量高低顺序为叶 > 根 > 籽实 > 茎。小麦植株中, 不论是否施用农用稀土, 以 La, Ce 的含量较高, 其次为 Nd, Eu 最低, 这

可能与 La, Ce元素具有较高的生物活性,小麦对其产生了主动积累有关。与拌种相似,Sm和Eu之间也有大致 3:1的关系。喷施处理后,小麦体内总的稀土元素含量与对照相比有所增加,但籽实中的稀土元素含量低于国家颁布的《植物性食品中稀土限量卫生标准(GB-13107-91)》中提出的小麦稀土限量 2 mg/kg(为了便于比较,按一般作物灰化比为 5%折算为灰化后的浓度 40 mg/kg)。从上述结果分析可知,叶子吸收稀土元素后,首先向生命活动旺盛的根、芽尖运转,然后积累在这些部位不动,致使这些部位的元素含量增加。

## 2.2 稀土元素在黄豆体内的吸收、运转

表 3列出了黄豆不同部位稀土元素的含量。

表 3 黄豆在不同生长期稀土元素含量

mg/kg

生长期	品种	处理	分布部位	元素含量					Σ	相对含量 %
				La	Sm	Ce	Nd	Eu		
苗期	巨	喷施	根	85.36	2.32	94.54	75.49	0.33	258.04	18.5
			茎	146.01	1.67	181.28	113.40	0.21	442.57	31.7
			叶	234.06	2.92	293.09	165.12	0.13	695.32	49.8
			Σ	465.43	6.91	568.91	354.01	0.67	1395.93	
			相对含量 %	33.0	0.5	41.0	25.0	0.1		
	丰	对照	根	20.93	2.28	27.02	39.42	0.48	90.13	88.5
			茎	1.64	0.18	1.13	3.03	0.09	6.07	6.0
			叶	2.05	0.13	2.55	0.85	0.11	5.69	5.6
			Σ	24.64	2.59	30.70	43.30	0.68	101.89	
			相对含量 %	24.2	2.5	30.0	42.5	0.7		
生长期	巨	喷施	根	36.69	2.09	45.94	24.92	0.32	109.96	15.8
			茎	71.01	1.54	119.75	40.68	0.18	233.16	33.6
			叶	100.70	2.30	176.91	71.06	0.23	351.20	50.6
			Σ	208.40	5.93	342.60	136.66	0.73	694.32	
			相对含量 %	30.0	0.9	49.3	19.7	0.1		
	丰	对照	根	13.43	6.48	40.04	-	0.23	60.18	9.17
			茎	1.39	0.13	0.17	-	0.10	1.79	2.7
			叶	1.87	0.14	0.46	1.08	0.06	3.61	5.5
			Σ	16.69	6.75	40.67	1.08	0.39	65.58	
			相对含量 %	25.5	10.3	62.0	2.0	0.6		

注:“-”表示低于检测线,计算时以零计。

由表中可以看出:和对照样品相比,喷施样品不同部位的相对百分含量分布发生了变化。由于采用叶面喷施法,含量仍以叶面为高,但其值发生了很大变化,无论苗期还是生长期,叶面含量仅占总含量的 50%,其余向茎秆和根部运转,说明农用硝酸稀土溶液有利于作物吸收利用,但利用率仍不高。因此这个阶段稀土的施用方法以低浓度,多次喷施为宜。

黄豆在成熟期,无论喷施还是对照样品,稀土元素均向结实部位运转。对照样品则更明显,其根部含量由苗期的 90%降为 60%左右,说明作物在成熟期对稀土元素的吸收较为敏感,因此应用中最好在成熟期喷施一次效果较好。

从作物对单一稀土元素的吸收情况来看,对 La, Ce, Nd的吸收占了其吸收总量的 90%以上,而对 Sm和Eu的吸收非常有限,一方面由于农用稀土中 Sm和Eu的相对含量较低(Sm为 0.6%,Eu的绝对含量为 2.51 mg/kg,稍高于黄土高原土壤背景值);另一方面可能是由于 La

和 Ce 对磷酸酶活性的促进作用较为明显 (La 与 Ce 对磷酸酶的活化效果相比较, La 通常较 Ce 的活活力略强) 所致。而这种作用, 只有在弱碱性环境才较明显, 在 pH 值为 10 左右时, 这种促进作用更为显著<sup>[4]</sup>。

### 2.3 稀土元素在谷子体内的吸收、运转

表 4 列出了谷子成熟后采样的分析结果。从表 4 看出, 喷施稀土后, 灰分中总的稀土元素含量增大。对做为食用部分的籽实来说, 喷施农用稀土后, 元素总含量由对照的 1.79 mg/kg 增大到 5.29 mg/kg, 按 5% 的灰化比折算成每 1 kg 籽实中含有稀土元素的量为 0.3 mg/kg, 低于国家卫生标准提出稀土限量 2 mg/kg 的标准, 说明施用农用稀土后对谷子的品质影响不大。将处理与对照相比较, 可发现根和籽实中的稀土元素含量增加不大, 分别为对照的 3.5 倍和 2.3 倍; 而茎和叶增加显著, 分别为对照的 15.7 倍和 54.0 倍, 但茎中稀土元素绝对量并不高。对单个稀土元素来说, 喷施后与对照相比, La, Ce, Nd 在植株中的含量增加较大, 而 Eu 基本不变, 这可能与谷子对具有生物活性的 La, Ce 主动吸收有关。在未喷施稀土时, 谷子主要从土壤中吸收稀土元素, 故各元素在根部的含量较高 (除 Nd 外); 喷施稀土后, 叶成为主要的吸收器官, 所以叶中的稀土元素含量升高而根部相对降低。

表 4 谷子体内稀土元素含量

mg/kg

生育期	处理	分布部位	元素含量					Σ
			La	Sm	Ce	Nd	Eu	
成 熟 期	喷施	根	69.46	2.94	90.47	24.68	0.41	187.96
		茎	5.37	0.09	6.60	1.37	0.07	13.5
		叶	120.17	1.61	148.60	73.83	0.33	344.54
		籽实	0.95	0.24	-	2.75	0.16	4.10
		Σ	195.95	4.88	245.67	105.63	0.97	553.1
对照	对照	根	19.88	2.34	30.67	-	0.61	53.50
		茎	0.20	0.05	-	0.60	0.01	0.86
		叶	1.67	0.28	4.18	-	0.25	6.38
		籽实	1.22	0.17	0.31	-	0.09	1.79
		Σ	22.97	2.84	35.16	0.60	0.96	62.53

注: “-”表示低于检测线

### 2.4 稀土元素在玉米植株各部位的吸收及富集

表 5 列出了玉米苗期、成熟期植株稀土元素含量。由对照样品分析结果看, 土壤中稀土在苗期根部最为富集, 其顺序为: 根 > 叶 > 茎, 植株根部稀土含量达 75% 之多。从结实期对照样品分析结果看, 结实期植株根部稀土相对含量由苗期的 75% 降至 32%, 说明土壤中稀土元素在结实期玉米体内有了重新分布的迹象, 由表中对照样品分析数据可以得知, 稀土元素有向天花等结实或生长旺盛部位运移, 但强度很弱。

由表 5 分析结果还可进行喷施样品不同生长期的比较, 喷施稀土后玉米苗期稀土元素主要集中在叶部, 达到 62%, 显而易见, 这与喷施稀土有关, 叶面表面积大, 吸附稀土就多, 苗期喷施稀土, 主要残留在根部。但植株根部稀土相对含量与对照相比有所降低, 证明稀土元素在玉米苗期植株体内虽未进行大的运转、分布。但已有了较为明显的微弱运移。稀土元素在植株不同部位含量依次为: 叶 > 根 > 茎。元素 Ce 在植株内含量最大, 基本是其它 4 种元素含量总和的 2 倍, 远远大于 La 的含量。

表 5 玉米植株各部位不同生长期稀土元素含量

mg/kg

生长期	品种	处理	分布部位	元素含量					Σ	相对含量 %
				La	Sm	Ce	Nd	Eu		
苗期	陕单 9 号	对照	根	15.93	1.54	27.41	16.79	0.87	62.54	75.73
			茎	6.20	0.23	1.62	-	0.18	8.23	9.97
			叶	6.86	0.28	0.73	3.89	0.05	11.81	14.30
			Σ	28.99	2.05	29.76	20.68	1.10	82.58	
			相对含量 %	35.11	2.48	36.04	25.04	1.33		
		喷施	根	15.83	1.11	29.26	3.40	0.82	50.42	31.83
			茎	4.41	0.26	0.78	4.33	0.13	9.64	6.09
			叶	29.73	0.85	56.57	11.00	0.20	98.35	62.09
			Σ	49.70	2.22	86.61	18.73	1.15	158.41	
			相对含量 %	31.37	1.40	54.67	11.82	0.73		
生长期	陕单 9 号	对照	根	16.22	0.001	28.25	6.90	0.38	51.75	32.39
			茎	6.42	0.71	1.48	3.82	0.32	12.75	7.98
			叶	12.21	0.14	1.33	-	0.43	14.11	8.83
			棒上叶	6.24	0.78	5.04	2.98	0.24	15.28	9.56
			玉米蕊	6.76	1.07	8.23	1.64	0.21	17.91	11.21
			天花	18.22	1.13	18.52	9.53	0.55	47.95	30.02
			Σ	66.07	3.83	62.85	24.87	2.01	159.75	
		相对含量 %	41.36	2.40	39.34	15.57	1.26			
		喷施	根	19.43	1.57	43.25	5.89	0.60	70.74	22.99
			茎	6.18	0.51	3.11	1.27	0.27	11.34	3.69
			叶	25.71	0.76	53.29	5.34	0.27	85.37	27.74
			棒上叶	13.59	0.67	20.74	-	0.26	35.26	11.46
			玉米蕊	5.44	-	4.47	3.71	0.12	13.74	4.47
			天花	28.59	1.16	61.19	-	0.31	91.25	29.66
Σ	98.94		4.67	186.05	16.21	1.83	307.7			
相对含量 %	32.15	1.52	60.46	5.27	0.006					

注：“-”为低于检测线，计算时以零计。

从结实期稀土元素含量的分析结果，可以看出样品中稀土元素在根部的相对含量明显降低，而叶、天花、棒上叶等部位含量增加，表明稀土在结实期植株体内进行了明显的吸收、运转及分布，尤以向天花部位运移最为显著。从表 5 还可看出，同苗期相似，结实期玉米植株主要是元素 La、Ce、Nd 的富集，元素 Ce 相对含量达到 60% 远大于对照样品中 Ce 的含量。可见，玉米植株在结实期对元素 Ce 的吸收比苗期要强。

### 3 结 论

从上述分析结果来看，黄土高原干旱条件下稀土元素在作物体内的吸收、富集状况有如下特点以供讨论。（1）稀土元素在作物体内的分布，与它的吸收部位有着很大的关系，根据所做处理的不同喷施样品各器官部位的稀土元素分布也有很大的不同。采用拌种处理，其稀土元素大部分积累在根部；采用叶面喷施处理，其含量以叶面为高。（2）和对照样品相比，喷施样品的相对含量分布发生了变化，说明农用硝酸稀土有利于作物吸收利用，但运作缓慢，利用率仍

(下转第 53 页)

表 5 收入结构表

元

年 份	农业	林业	牧业	副业	渔业	多种经营	工交企业	其它	人均收入
1985年	872194	8678	657230	219739	9538	117325	34134	31790	386
1990年	1430799	23000	1447000	635000	21200	224000	85000	61500	757
1996年	5923196	169000	2469000	1637000	42700	526000	170000	161400	2140

试验区人均纯收入增长近 7 倍,农民的生活水平由温饱型向富裕型的方面发展,至 1996 年底,89%的农户有电视机,51%的农户住上了楼房。生态环境的改善,生活水平提高,人们的精神面貌焕然一新,积极学习文化知识和各项新技术,文化娱乐活动丰富多彩。

## 4 结果与讨论

(1) 在花岗岩侵蚀劣地营造水土保持林,以生物措施为主进行综合治理,能在短时间内控制水土流失,5a即可减少土壤流失 83.33%,10a减少土壤流失 95.55%。(2) 由于活地植被截持 10%~36.5%的降水量,枯枝落叶减弱径流,并每 0.07 hm<sup>2</sup>吸收雨水 240~450 kg,综合治理有长期稳定良好效益。(3) 水土保持林能提高土壤抗蚀力,提高土壤肥力和土壤对水分的涵养能力,并改善了生态环境条件,且经济效益显著,投入产出比达到 1:11.1

本研究得到了湖南省林业厅周国林高工、水利厅潘佑堂、湘潭市水利局刘学勤专家的指导,湘乡市林业局曹治文高级工程师对本研究和本文自始至终给予了指导,在此谨表谢意

### 参 考 文 献

- 1 刘明政,王立纯.航空低容量喷雾防治松蚀试验研究.林业科技通讯,1985(7): 25-27
- 2 温远光,黄承标.里骆森林涵养水源功能的初步分析.林业科技通讯,1988(5): 19-22
- 3 长江流域水土保持试验站技术暂行规定(试行),1985,8

(上接第 30 页)

不高。因此,稀土的使用一般以低浓度,多次喷施为好。(3) 掌握作物每一生长期对稀土元素吸收的敏感性,在高敏感生长期前喷施一次也是施用稀土的关键。(4) 从作物对单一稀土元素的吸收情况来看,对 La, Ce, Nd 的吸收,尤其对元素 Ce 的吸收最为敏感,占了总吸收量的 90%以上,而对 Sm 和 Eu 的吸收非常有限,其值与土壤背景大致相同,这可能是由于 La, Ce, Nd 这 3 种元素对作物体内某些活性物质有较明显的促进作用所致。(5) 根据作物籽实的稀土元素分析结果,籽实中残留的稀土元素含量低于食品卫生标准

### 参 考 文 献

- 1 宁加贵,等.稀土在农业上的应用.长沙:湖南科学技术出版社,1988
- 2 Tian JunLiang et al. INAA determination of major and trace elements in loess, paleosol and precipitation layers in a pleistocene loess section, China. J. Radioanal. Nucl. Chem: 1987, 110(1): 261-262
- 3 Gladney E S. Compilation of Elemental Concentrations in Eleven United States Geological Survey Rock Standards in Geostandard Newsletter. 1983, Vol. 7
- 4 施元亮,等编著.稀土浅说.北京:中国农业科技出版社,1988