

有机配体对稀土元素在小麦体内积累和分异的影响

丁士明^{1,2}, 梁 涛^{2*}, 闫军才³, 张自立³, 孙 琴⁴

(1 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008; 2 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101;

3 安徽农业大学资环学院, 合肥 230036; 4 河海大学环境学院, 南京 210098)

摘要: 采用营养液培养和添加外源混合稀土等方法, 研究了有机配体柠檬酸、EDTA 和 DTPA 对稀土元素在小麦的根和叶中积累与分异的影响。结果表明, 低浓度有机配体对小麦根和叶中的稀土元素, 尤其是轻稀土元素的积累有轻微的促进作用, 随浓度的升高则表现出显著的降低作用。有机配体对重稀土的作用比轻稀土强, 使根和叶中稀土元素的分布曲线向重稀土相对亏缺的方向发展。3 种配体对轻、重稀土分异的作用强度为: EDTA > DTPA > 柠檬酸。通过 VM NTEQ 计算表明, 在 EDTA 和 DTPA 作用下小麦叶中稀土元素的积累与轻、重稀土的分异主要由溶液中呈自由离子态稀土元素的含量和组成控制; 柠檬酸作用下小麦叶中稀土元素的变化与自由离子态稀土的含量和组成关系较弱, 推测 REE-柠檬酸络合物可被小麦直接吸收并运转到小麦的叶中。

关键词: 稀土元素; 分异; 有机配体; 形态; 生物积累

文章编号: 1000-0933(2005)11-2888-07 **中图分类号:** X142; Q94 **文献标识码:** A

Effects of organic ligands on accumulation and fractionation of rare earth elements REEs in wheat

DING ShiMing^{1,2}, LIANG Tao^{2*}, YAN Jun-Cai³, ZHANG Zi-Li³, SUN Qin⁴ (1 Nanjing Institute of Geography & Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 Institute of Geographical Science and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3 College of Resource and Environmental Sciences, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 4 College of Environmental Sciences, Hohai University, Nanjing 210098, China). Acta Ecologica Sinica, 2005, 25(11): 2888~2894

Abstract: There is an increasing interest in the bioaccumulation processes of rare earth elements (REEs) due to the wide application of REEs in a variety of non-nuclear industries, agriculture and medicine, resulting in possible environmental contamination. However, most previous studies focused on the characteristics of single REEs, and less attention has been paid to the fractionation of REEs in bioaccumulation process, as the REEs comprise a group of trivalent metallic elements with similar chemical properties. In this study, the effects of citrate, EDTA and DTPA complexation on accumulation and fractionation of the REEs were studied. The wheat was cultured in nutrient solution for 7d and then exposed to 5 μmol/L exogenous REEs solution containing different levels of citrate, EDTA and DTPA for 4d, respectively. The results showed low levels of organic ligands slightly promoted REEs, especially light REEs (LREEs) accumulation in roots and leaves. However, strong reduction of REEs accumulation was observed when levels of those ligands increased. The negative effects of ligands on heavy REEs (HREEs) were stronger than LREEs, making REEs distribution curves develop to HREE-depletion shape. The strength of those ligands on the fractionation between LREEs and HREEs followed the order of EDTA > DTPA > citrate. REE speciation calculations using VM NTEQ showed the accumulation of REEs and fractionation between LREEs and HREEs were

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40232022, 40571146)

收稿日期: 2004-10-21; **修订日期:** 2005-03-21

作者简介: 丁士明 (1977~), 男, 安徽安庆人, 博士, 主要从事重金属及稀土元素生物地球化学研究. E-mail: smding@niglas.ac.cn

* 通讯作者 Author for correspondence. E-mail: liangt@igsrr.ac.cn

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 40232022, 40571146)

Received date: 2004-10-21; **Accepted date:** 2005-03-21

Biography: DING ShiMing, Ph.D. candidate, mainly engaged in environmental biogeochemistry of heavy metal and REEs. E-mail: liangt@igsrr.ac.cn

dominated by the free REE³⁺ in solution under the complexation of EDTA and DTPA. However, no remarkable relationship of REEs accumulation and fractionation with free REE³⁺ in solution existed under the complexation of citrate. It is deduced that the wheat might directly absorb REE-citrate complexes and the complexes could translocate to wheat leaves from the roots.

Key words: rare earth elements; fractionation; organic ligand; speciation; bioaccumulation

由于稀土矿藏的开发及在农业(稀土微肥、饲料添加剂)、工业(各种稀土工业材料、稀土添加剂等)及现代生物学上的广泛应用,释放到环境中的稀土呈逐年增加的趋势^[1]。磷肥中含有数量可观的稀土元素,长期使用也可加速稀土在环境中的积累^[2]。由此促成稀土元素环境行为及其生态效应的研究得到广泛开展。目前,绝大部分研究集中于稀土元素在地表环境中的背景含量^[3]、形态有效性^[4,5]、迁移转化、残留和累积^[6,7]及生物效应^[8]等诸多方面,而涉及稀土元素分异,尤其是土壤-植物系统中分异的研究还不多^[9-16]。

有机物质如腐殖酸、有机酸和氨基酸等广泛存在于地表环境中。由于具有较强的络合能力,有机物质对难溶解性的微量、痕量金属元素以及稀土元素的迁移、转化有着重要的影响。在土壤-植物系统中,添加有机配体如 EDTA、低分子有机酸能促进稀土元素向植物体内的迁移和吸收^[17];利用有机酸(10 mmol/L,乙酸、蚁酸、柠檬酸、苹果酸=2:2:1:1)提取土壤中的稀土具有很高的生物有效性,与植物吸收有很强的相关性^[18,19];添加组氨酸和有机酸使稀土超积累植物铁芒萁(*Isotria medeoloides*)叶片中稀土元素的含量增加 21%~78%,而对照仅有 6%~10%^[20]。上述作用主要是配体络合作用减少土壤固体颗粒对稀土离子的固定,促进稀土元素向植物根表的扩散等因素造成^[21]。在水培实验中,添加有机酸可促进小麦根对镧的吸收,但只有培养液中镧浓度达到 60 μmol/L 以上,吸收时间超过 8 h 时作用才达到显著^[22];当营养液中镧浓度稳定在 800 μg·L⁻¹,EDTA 可降低小麦根中的稀土含量,培养时间在 3 d 以内抑制稀土向地上部分的转移,但 3 d 以后则大幅提高地上部分稀土的含量^[23]。由此可见,有机配体对植物吸收稀土及在体内运转的影响还需要进一步明确。此外,现有的研究主要集中于单一稀土元素,至于有机配体对整族稀土元素(主要为镧族元素)生物地球化学过程,尤其是分异过程的影响,目前的报道还很少。

本文在上述研究的基础上,进一步探讨了 3 种典型有机配体(柠檬酸、EDTA 和 DTPA)对稀土元素在小麦体内积累和分异的影响,并借助形态分析软件,深入分析了溶液中稀土离子形态分布与生物吸收及元素分异的相互关系。

1 材料与方法

1.1 材料

小麦品种为扬麦 10 号。单一稀土溶液(10 mmol/L),除 Ce 用 Ce(NO₃)₃ 外,其它均用氧化物配置,并经等离子体质谱仪(ICP-MS)测定校正。将以上单一稀土元素再配置成总稀土浓度为 2 mmol/L 的混合稀土母液(以 MRE 表示),含有除 Pm 外的 14 种镧族元素,母液中各单一稀土元素的含量均为 0.15 mmol/L。

1.2 苗期培养及实验处理

种子经 1% 的次氯酸钠溶液消毒 15 min 后,以水冲洗并浸泡 24 h。浸泡后的种子播于尼龙网上,尼龙网置于盛有 0.2 mmol/L CaCl₂ 的塑料盘中,盖上遮光布并通气。新芽长出后,转移至 3 L 的塑料盆中生长,每盆 20 棵幼苗,用 1/5 的 Hogland 营养液培养。营养液组成大量元素(mmol/L): KNO₃ (1.0)、Ca(NO₃)₂ (1.0)、MgSO₄ (0.4)、KH₂PO₄ (0.2);微量元素(μmol/L): FeCl₃ (4.0)、H₃BO₃ (3.0)、MnCl₂ (0.5)、CuSO₄ (0.2)、ZnSO₄ (0.4)、(NH₄)₆Mo₇O₂₄ (1.0)。每天光照和黑暗时间分别为 14 h 和 10 h,培养温度分别为 25 和 20℃,光强为 800 μmol/(m²·s)。待小麦培养 7 d 后(中间更换 1 次营养液),用于以下实验。

为防止稀土与磷的沉淀干扰,小麦先用 1 mmol/L CaCl₂ (pH=5.5) 培养过夜,以除去根表吸附的 PO₄³⁻。幼苗再转移到 0.5 L 的塑料杯中,每杯 8 棵。转移后的小麦分别用含不同浓度有机配体的 5 μmol/L MRE+1 mmol/L CaCl₂ (pH=5.5) 连续培养 4 d,每天更换溶液。有机配体为柠檬酸、EDTA 和 DTPA,其中柠檬酸浓度为:0、10、20、40 和 80 μmol/L,EDTA 和 DTPA 的处理浓度均为:0、0.5、1.0、2.0 和 4.0 μmol/L。培养结束后,小麦根浸入 1 mmol/L CaCl₂ (pH=5.5) 30 min 以除去根表吸附的稀土。取根和叶,用于测定稀土。

1.3 植物样品中稀土元素的测定

烘干样品磨碎后,分别称取根 0.05 g、叶 0.1 g 于高脚烧杯中,用 5 mL HNO₃ 和 0.5 mL HClO₄ 消化完全后,2% 的 HNO₃ 溶解,去离子水定容。预先按 20 μg·L⁻¹ 加入 In 作为内标后,用 ICP-MS 测定(仪器为英国 VG 公司生产的 PQ II Turbo 型等离子质谱仪)。为检验分析方法的可靠性,选择 GBW 07603 作为随同样品分析全过程的质控样,其相对偏差均在 8% 以内。

1.4 溶液中稀土离子的形态分布

溶液中稀土离子的形态分布采用 VMNTEQ 程序(VisualMNTAQ, 2.15a)进行计算。VMNTEQ 是在 MNTAQ2 基础上利用 Visual Basic 语言编写的,可在 Windows 界面上使用的用于模拟水体中离子形态结合、吸附、沉淀及固相溶解等过程的热力学平衡模型软件^[24]。程序运算前需事先输入稀土与配体结合的稳定常数($\log K = 0, 25$)。本文考察的 3 种配体与稀土结合

的稳定常数绝大部分是在一定离子强度条件下得到(如 $I = 0.1$), 很少有研究者将结果推算到无限稀释条件下(即 $I = 0$ 条件下)。溶液中金属离子与配体结合的稳定性与离子强度有很大关系。1 价和 2 价金属离子可根据 Davies 方程将数据($I \leq 0.1$)推算到无限稀释条件下, 但 Davies 方程不适用于高价金属离子如稀土离子^[25]。为解决这一难题, Millero 等利用 Pitzer 方程^[26, 27], 更多的研究者则根据不同离子强度下实验数据的趋势拟合得到无限稀释条件下稀土与配体络合的稳定常数^[28-30]。由于缺少足够的参数支撑, 本文考察的 3 种配体均不能利用这两种方法进行转换。为此, 只能借用其它有机配体的研究成果。目前, 研究较成熟的是稀土与 NTA、草酸的结合, 在低离子强度下其稳定常数与 I 的关系可用下式表示:

$$\log \beta_{(REE)} = \log \beta_{(REE)}^0 + 0.511 \Delta Z^2 I^{1/2} / (1 + REEB I^{1/2}) + REEC I + D I^{3/2} \quad (1)$$

式中, β_0 、 β 分别为无限稀释及有一定离子强度条件下的稳定常数, ΔZ^2 为稀土与配体反应式中生成物电价平方和与反应物电价平方和的差值, B 、 C 和 D 为常数, 适用于不同的稀土元素。对于稀土与草酸一级反应, ΔZ^2 、 B 、 C 和 D 分别为 -12.652、1.47 和 0.902, 稀土与 NTA 则为 -18.1.732、0.1596 和 0.0816^[28, 29]。在一定离子强度下, ΔZ^2 、 B 、 C 、 D 和 I 均为常数, 因此(1)式可变成:

$$\log \beta_{(REE)}^0 = \log \beta_{(REE)}^I + A_I \quad (2)$$

在离子强度为 0.1 时, 利用(1)式中草酸的常数推算 NTA 与稀土结合的 β_0 , A 为 1.231, 实际为 1.234; 利用 NTA 的常数推算草酸与稀土结合的 β_0 , A 为 1.895, 实际为 1.860, 两者均在可接受的误差范围内, 比采用 Pitzer 方程推算产生的误差显著要小($\pm 0.1 \sim 0.4$ 单位)^[27]。

由于 NTA 的电价与柠檬酸、EDTA 和 DTPA 更接近, 采用 $I = 0.1, 25$ 条件下得到的稀土与 3 种配体的稳定常数(表 1), 利用上述公式中 NTA 的常数计算出无限稀释条件下 3 种配体的 β^0 , 得到(2)式中柠檬酸、EDTA 和 DTPA 的 A 值分别为 1.860、2.484、3.111。为增加数据的可比性, 在 VM NTEQ 运算时同时采用了 $I = 0$ 和 0.1 两套稳定常数。

表 1 稀土与有机配体的络合稳定常数($I = 0.1, 25$)^[31, 32]

Table 1 Stability constants of REEs with organic ligands($I = 0.1, 25$)^[31, 32]

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Citrate	7.14	7.54	7.75	7.84	7.98	7.99	7.88	7.97	8.06	8.06	8.16	8.27	8.39	8.42
EDTA	15.50	16.00	16.30	16.60	17.10	17.30	17.40	18.00	18.40	18.70	19.00	19.30	19.70	19.80
DTPA	19.48	20.33	21.07	21.60	22.34	22.39	22.46	22.71	22.82	22.78	22.74	22.72	22.62	22.44

2 结果与讨论

2.1 有机配体对稀土元素在小麦根中积累与分异的影响

在不添加有机配体处理(对照)植物中, 根部稀土元素的分布出现显著的中稀土(MREE, 如 Sm、Eu 等)富集特征(图 1), 同时分布曲线可以被划分为 4 个凸型组分: (1)La-Nd, (2)Nd-Gd, (3)Gd-Ho, (4)Ho-Lu。由于 PO_4^{3-} 与稀土的沉淀相中稀土元素的分布与根中极为类似^[33], 因此推测这两种分异特征均由 PO_4^{3-} 与稀土在根部的沉淀造成。柠檬酸处理逐渐降低根中稀土含量, 且重稀土比轻稀土的降低幅度更大。EDTA 和 DTPA 处理在低浓度时促进轻稀土的积累, 但显著降低重稀土含量, 使分布曲线逐渐向右倾斜; 高浓度处理则完全抑制稀土的积累。总体看来, 仅 DTPA 在 $0.5 \mu\text{mol/L}$ 处理时总稀土含量显著比对照高($p < 0.05$), 其它处理对稀土积累更多表现出抑制作用, 与文献^[23]报道的较一致; 所有有机配体处理均促进稀土分布向重稀土相对亏缺的方向发展, 3 种有机配体的作用强度为: EDTA > DTPA > 柠檬酸(图 3A)。络合作用降低根细胞壁组分对稀土离子吸附, 以及与磷竞争减少根部磷沉淀的固定等, 可能是有机配体对稀土元素在根部积累和分异的主要影响途径。由于稀土元素与配体的结合一般随原子序数的增加而增强(见表 1), 因此重稀土的降低作用表现更明显。低浓度有机配体对轻稀土积累的促进作用, 可能是重稀土迁移受到抑制, 相对促进轻稀土向根表的扩散造成。

2.2 有机配体对稀土元素在小麦叶中积累与分异的影响

在对照植物叶片中, 稀土元素的分布表现出强烈的重稀土相对富集特征(图 2)。同时分布曲线可以被划分为 4 个凹型组分组成, 与根部凸型组分分布相反。这两种分布特征在地球化学上分别称为 W-和 M-型四重效应^[34]。由于 W-和 M-型四重效应同时出现在一个体系中^[34], 因此叶中四重效应分布也应由稀土与 PO_4^{3-} 的沉淀造成。叶中重稀土富集的发生机制还不甚了解, 初步分析可能是重稀土与配体在根部优先结合并促进其向地上部分的相对迁移造成。柠檬酸处理在低浓度($10 \mu\text{mol/L}$)时促进稀土在叶中的积累($p < 0.05$), 但浓度升高后逐渐转向抑制, 同时伴随重稀土富集特征的减弱直至消失。EDTA 的作用与柠檬酸类似, 但表现更强烈。不同的是, 稀土分布曲线出现有规律的演变, 随 EDTA 浓度的升高, 分别出现以 Er、Ho、Gd 和 La 为界, 元素以前的曲线维持对照中的分布性状, 后面则有突然降低的趋势。DTPA 处理没有这一特征, 随浓度升高对稀土积累及重稀土富集的抑制作用逐渐增强。3 种有机配体对叶中轻/重稀土分异的作用大小与根中相同(图 3B)。总体看来, 有机配体对稀土元

素在小麦叶中积累的影响仍以降低作用为主, 与文献报道的有差异^[23]。本实验使用的外源稀土浓度(MRE, $5\mu\text{mol/L}$)与用饱和离心法提取的土壤溶液中稀土的含量接近^[35], 比文献^[22, 23]低一个数量级。Diatloff 等^[36]的研究表明, La 或 Ce 浓度在数个 $\mu\text{mol/L}$ 时就会使植物根系伸长受到显著抑制, 因此文献^[22, 23]中得出的结论值得商榷。

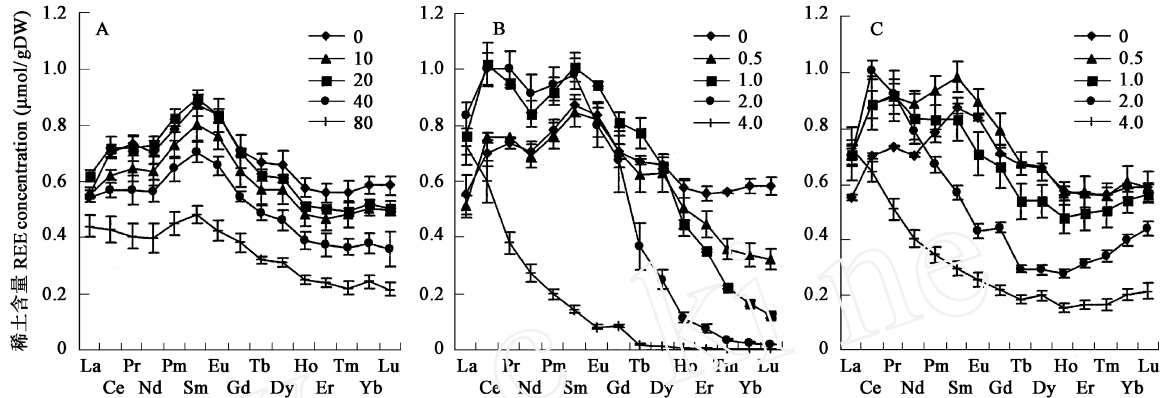


图1 有机配体柠檬酸(A), EDTA (B)和DTPA (C)对REE在小麦根中分布的影响

Fig 1 Effect of organic citrate(A), EDTA (B) and DTPA (C) levels on REE distributions in wheat roots

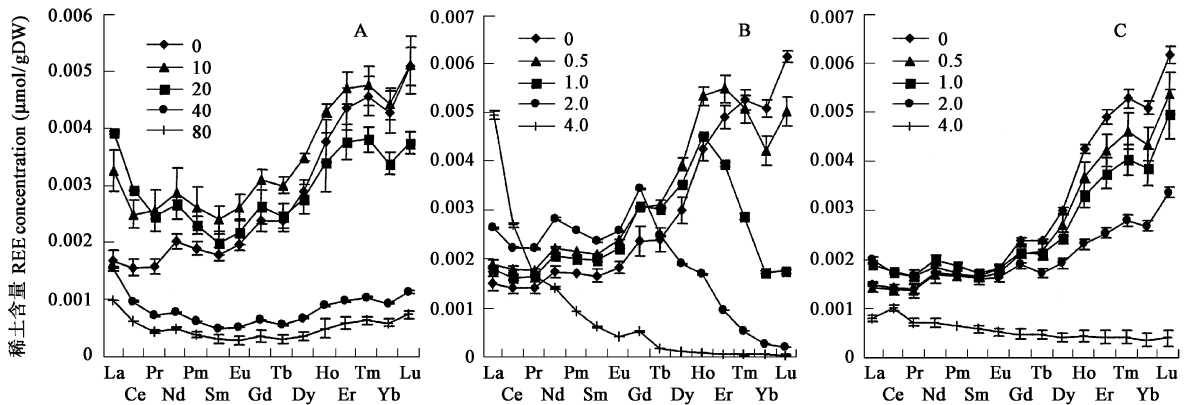


图2 有机配体柠檬酸(A), EDTA (B)和DTPA (C)对REE在小麦叶中分布的影响

Fig 2 Effects of organic citrate(A), EDTA (B) and DTPA (C) levels on REE distributions in wheat leaves

2.3 溶液中稀土离子的结合形态与稀土元素在小麦叶中积累与分异的关系

对水生生物(主要为藻类)及陆地高等植物的研究表明, 金属元素(主要为微量及痕量金属如Cd、Cu、Zn和U等)在生物/植物体内的积累量/毒性与溶液中自由金属离子的活度或浓度关系最为密切, 配体的络合作用则降低金属的生物有效性, 阻碍金属离子的吸收及其毒性, 这一概念被称为自由离子活度模型(Free-ion activity model, FIAM)^[37-39]。FIAM成立需要3个前提: (1)金属的吸收/毒性与金属离子同细胞表面的负电荷位点的结合成正比, 同时细胞表面的负电荷位点与金属络合物不能结合; (2)溶液中没有其它的阳离子与金属离子竞争配体或细胞表面负电荷位点; (3)金属离子通过生物屏障(如细胞膜)是限速过程, 金属离子从溶液向根中的扩散及与细胞表面负电荷位点的结合为非限速过程。第一个前提基本符合植物的生理特性, 但后两个前提显然只能在特定的实验条件下才能实现^[40]。目前, 有少量研究已对这一模型提出质疑^[40, 41]。植物对稀土元素的吸收是否符合FIAM, 未见报道。对此, 采用 $I = 0.1$ 条件下(表1)及修正后($I = 0$)的稳定常数, 通过VM NTEQ计算出溶液中呈自由离子态的稀土总含量及其HREE/LREE, 两者与小麦叶中稀土总含量及轻、重稀土分异的关系如图4和5所示。从图中可看出, 采用两套不同的稳定常数对添加EDTA和DTPA的溶液中稀土元素的形态分布影响甚微, 但柠檬酸处理出现较大波动。前者可能是由于溶液中添加的EDTA、DTPA剂量较低($0.5 \sim 4\mu\text{mol/L}$, 少于MRE $5\mu\text{mol/L}$), 受络合能力及络合物电价的共同影响其络合容量已接近饱和导致。图4中显示这两种配体作用下溶液中自由离子态稀土的浓度与小麦叶中稀土含量呈显著线性相关($r^2 = 0.9517, n = 5$), 且拟合直线的截距和斜率与不同MRE梯度培养下的数值异常接近(截距分别为0.0048和0.0077, 斜

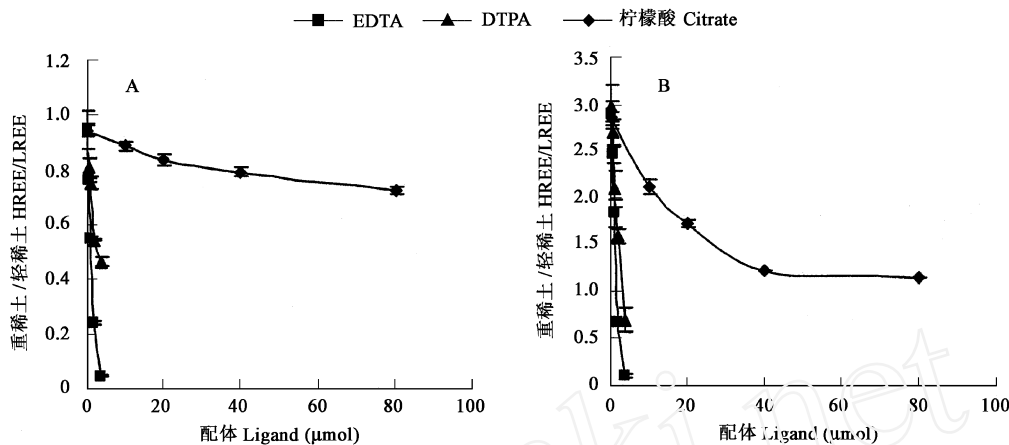


图3 有机配体对REE在小麦根(A)和叶(B)中轻、重稀土分异的影响

Fig 3 Effects of organic ligands on fractionation between LREEs and HREEs in wheat roots (A) and leaves (B)

率分别为 0.0073 和 0.0078)。图 5 显示溶液中自由离子态的 HREE/LREE 与叶中轻、重稀土分异也有着显著的线性相关 ($r^2 = 0.9719, n = 5$)。以上说明在 EDTA 和 DTPA 作用下小麦对溶液中稀土元素的吸收符合 FIM, 即主要由自由离子态稀土的变化控制。在低浓度处理时 EDTA 促进稀土在叶中的积累 (图 2B), 可能是少量 REE-EDTA 络合物随质外体蒸腾流直接迁移到地上部分的结果。Crowdy 等发现 Pb-EDTA 可以通过这一路径迁移到小麦叶片中^[42]。VM NTEQ 计算发现, 当溶液中某一稀土元素的 REE-EDTA 超过 20% 左右时, 在根中的积累就会出现图 2B 中显示的急剧降低趋势。推测这一迁移路径中存在阻碍机制或结构, 阻止大分子络合物的通过。

柠檬酸作用下溶液中自由离子的变化与叶中稀土元素的含量及 HREE/LREE 的关系与前两种配体显著不同。如以不同 MRE 梯度下的拟合直线为标准, 则叶中积累的稀土量及 HREE/LREE 显著大于 FIM 的预测值。选择了文献中其它的稳定常数进行运算, 得出的结论均类似, 说明柠檬酸作用下小麦对溶液中稀土元素的吸收不符合 FIM, 推测小麦对 REE-柠檬酸络合物有着较强的吸收能力, 与 Mclaughlin 等的发现类似^[43]。柠檬酸参与植物体内代谢循环, 在共质体路径中可能存在吸收和运转柠檬酸的通道, 并对 REE-柠檬酸络合物开放。由此也可知, FIM 并非普适型模型, 其成立的第一个前提也需要进一步修正。

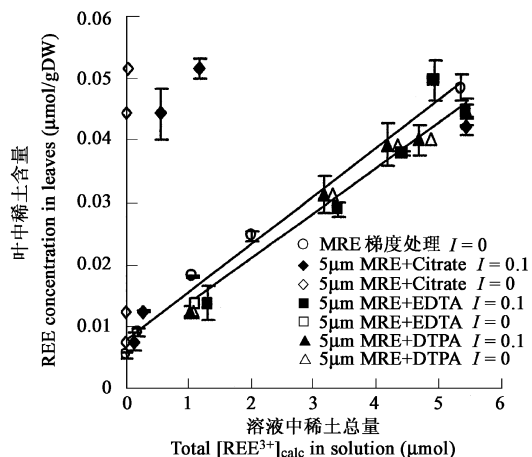


图4 溶液中游离子态稀土与小麦叶中稀土含量的关系

Fig 4 Relationship of total VM NTEQ-Calculated free REE³⁺ in solution with total REEs concentrations in wheat leaves

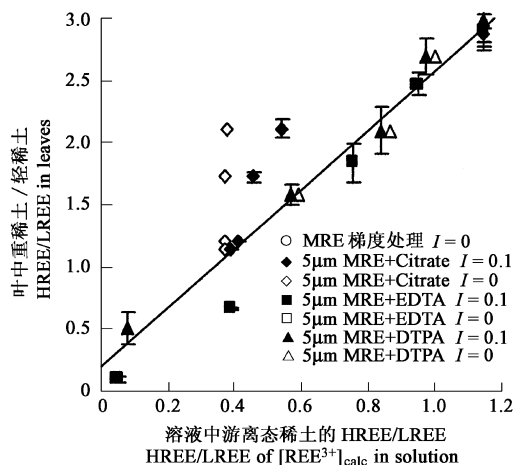


图5 溶液中游离子态HREE/LREE值与小麦叶中HREE/LREE的关系

Fig 5 Relationship of HREE/LREE calculated using VM NTEQ in free REE³⁺ species in solution with those in wheat leaves

3 结论

有机配体柠檬酸、EDTA 和 DTPA 对稀土元素在小麦根和叶中的积累和分异有显著的影响。低浓度 DTPA 对根中、低浓度柠檬酸和 EDTA 对叶中稀土元素, 尤其是轻稀土元素的积累有轻微的促进作用, 但随浓度的升高降低作用愈加显著。重稀土的

降低幅度比轻稀土大, 使根和叶中稀土元素的分布曲线向重稀土相对亏缺的方向发展。3 种配体对轻、重稀土分异的作用强度为: EDTA > DTPA > 柠檬酸。通过 VM NTEQ 计算表明, 在 EDTA 和 DTPA 作用下小麦叶中稀土元素的积累和轻、重稀土分异主要由溶液中呈自由离子态的稀土元素含量及相对比例控制, 符合 FIAM 预测; 柠檬酸作用下小麦叶中稀土元素的变化则与溶液中呈自由离子态的稀土关系较弱, 推测小麦体内有直接吸收和运转 REE-柠檬酸络合物的通道。

References

- [1] Ding SM, Liang T, Zhang ZL, et al. Progress of ecological effect research of rare earth on soil. *Soil*, 2004, **36**(2): 157~ 163
- [2] Volokh A A, Gorbunov A V, Gundorina S F, et al. Phosphorus fertilizer production as a source of rare-earth elements pollution of the environment. *Science of the Total Environment*, 1990, **95**: 141~ 148
- [3] Liang T, Yan B Z, Zhang S, et al. Contents and the biogeochemical characteristics of rare earth elements in wheat seeds. *Biogeochemistry*, 2001, **54**: 41~ 49
- [4] Wang L J, Wang Y Q, Zhang S, et al. Species distribution of rare earth elements in different type of soil in China. *Journal of Rare Earth*, 1997, **15**(1): 64~ 68
- [5] Ding SM, Zhang Z L, Liang T, et al. Effects of extraneous rare earth on behaviors of rare earth and heavy metals in rhizosphere. *Journal of Agro-environmental Science*, 2004, **23**(1): 13~ 17.
- [6] Ding SM, Zhang Z L, Liang T, et al. Effects of extraneous rare earth on exchangeable rare earth and heavy metals in soil. *Environmental Science*, 2003, **24**(4): 122~ 126
- [7] Li D C. Research on environmental behavior of rare earth in agriculture. Ph.D thesis, *Eco-environmental Center of CAS*, 2001
- [8] Zeng Q, Zhu J G, Cheng H L, et al. Ecophysiological response of rice to lanthanum accumulation in red earth. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, **23**(1): 17~ 21.
- [9] Ding SM, Liang T, Wang L J. Translocation and fractionation of rare earth elements in soil-wheat system. *Journal of Agro-environmental Science*, 2003, **22**(5): 519~ 523
- [10] Wei Z G, Yin M, Zhang X. Rare earth elements in naturally grown fern *Dicranopteris linearis* in relation to their variation in South-Jiangxi region (South China). *Environmental Pollution*, 2001, **114**: 345~ 355
- [11] Wytenbach A, Furrer V, Schlegli P, et al. Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. *Plant and Soil*, 1998, **199**: 267~ 273
- [12] Zhang Z Y, Li F L, Wang Y Q. Fractionation of rare earth elements in plant-soil system. *Journal of Rare Earth*, 2002, **20**(1): 94~ 96
- [13] Zhang Z Y, Wang Y Q, Sun J X. Research of rare earth elements in protoplasm using NAA analysis. *Chinese Science Bulletin*, 2000, **45**(5): 502~ 505
- [14] Xu X K, Zhu W Z, Wang Z J. Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing microfertilizer. *Science of the Total Environment*, 2002, **293**: 97~ 105
- [15] Fu F F, Tasuku A, Sadayo Y, et al. The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon plants. *Plant and Soil*, 2001, **235**: 53~ 64
- [16] Fu F F, Tasuku A. Distribution of rare earth elements in seaweed: implication of two different sources of rare earth elements and silicon in seaweed. *J Phycol*, 2000, **36**: 62~ 70
- [17] Yang L H, Wang X R, Sun H, et al. The effect of EDTA on rare earth elements bioavailability in soil ecosystem. *Chemosphere*, 1999, **38**(12): 2825~ 2833
- [18] Wang W S, Shan X Q, Wen B, et al. Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots. *Chemosphere*, 2003, **53**: 523~ 530
- [19] Wang X P, Shan X Q, Zhang S Z, et al. A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere*, 2004, **55**: 811~ 822
- [20] Shan X Q, Wang H O, Zhang S Z, et al. Accumulation and uptake of light rare earth elements in a hyperaccumulation *Dicranopteris dichotoma*. *Plant Science*, 2003, **165**: 1343~ 1353
- [21] Shan X Q, Lian J, Wen B. Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements. *Chemosphere*, 2002, **47**: 701~ 702
- [22] Wang Z W, Zhang S Z, Shan X Q. Effects of low molecular-weight organic acids on uptake of lanthanum by wheat roots. *Plant and Soil*, 2004, **261**: 163~ 170
- [23] Sun H, Wang X R, Wang Q, et al. The effects of chemical species on bioaccumulation of rare earth elements in wheat growth in nutrient solution. *Chemosphere*, 1997, **35**(8): 1699~ 1707.
- [24] Brown D S, Allison J D. M NTEQA2: A geochemical assessment model for environmental system. Version 3.0 User's manual, EPA,

- A thens, Georgia, 1990
- [25] Millero F J. Use of models to determine ionic interactions in natural waters *Thalassia Jugoslvia*, 1982, **18**: 253~ 291.
- [26] Millero F J. Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, **56**: 3123~ 3132
- [27] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements: Critical stability constants for complexes with simple carboxylic acids at 25 °C and 1 bar and their application to nuclear waste management *Engineering Geology*, 1993, **34**: 229~ 259
- [28] Schijf J, Byrne R H. Stability constants for mono- and dioxalato-complexes of Y and the REE, potentially important species in groundwaters and surface freshwaters *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, **65**(7): 1037~ 1046
- [29] Li B Q, Byrne R H. Ionic strength dependence of rare earth-NTA stability constants at 25 °C. *Aquatic Geochemistry*, 1997, **3**: 99~ 115
- [30] Klungness G D, Byrne R H. Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium: the influence of temperature and ionic strength *Polyhedron*, 2000, **19**: 99~ 107.
- [31] Martell A E, Smith R M. Critical stability constants, Vol 1, Amino Acids Plenum, 1974
- [32] Smith R M, Martell A E. Critical stability constants, Vol 6 Second suppl Plenum, 1986
- [33] Byrne R H, Liu X, Schijf J. The influence of phosphate coprecipitation of rare earth distributions in natural waters *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, **60**(17): 3341~ 3346
- [34] Masuda A, Kawakami Q, Dohmoto Y, et al. Lanthanide tetrad effects in nature: Two mutually opposite types W and M. *Geochemical Journal*, 1987, **21**: 119~ 124
- [35] Xing G X, Zhu J G. *Chemistry of trace elements and rare earth elements in soil* Beijing: Science Press, 2003
- [36] Diatloff E, Smith F W. Rare earth elements and plant growth I. Effects of lanthanum and cerium on root elongation of corn and mungbean *Journal of Plant Nutrition*, 1995, **18**(10): 1963~ 1976
- [37] Kinraide T B. Identity of the rhizotoxic aluminum species *Plant and Soil*, 1991, **134**: 167~ 178
- [38] Parker D R, Judith F P. Reevaluating the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants *Plant and Soil*, 1997, **196**: 223~ 228
- [39] Morel F M M, Hering J G. *Principles and applications of aquatic chemistry*. John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1993 45~ 102
- [40] Berkelaar E, Hale B A. Accumulation of cadmium by durum wheat roots: bases for citrate-mediated exceptions to the free ion model *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, **22**(5): 1156~ 1161
- [41] Parker D R, Pedler J F, Ahnstrom Z A S, et al. Reevaluation the free-ion activity model of trace metal toxicity toward higher plants: experimental evidence with copper and zinc *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, **20**(4): 899~ 906
- [42] Crowdy S H, Tanton T W. Water pathways in higher plants I. Free space in wheat leaves *Journal of Experimental Botany*, 1970, **21** (66): 102~ 111.
- [43] Mclaughlin M J, Smolders E, Merckx R, et al. Plant uptake of Cd and Zn in chelator-buffered nutrient solution depends on ligand type In Ando T. et al., eds, *Plant Nutrition for Sustainable Food Production and Environment* Kluwer, Dordrecht, the Netherlands, 1997. 113~ 118

参考文献:

- [1] 丁士明, 梁涛, 张自立, 等. 稀土对土壤的生态效应研究进展 *土壤*, 2004, **36**(2): 157~ 163
- [4] 王立军, 王玉琦, 章申, 等. 中国不同类型土壤中稀土元素的形态分布特征 *中国稀土学报*, 1997, **15**(1): 64~ 68
- [5] 丁士明, 张自立, 梁涛, 等. 外源稀土对根际稀土和重金属地球化学行为的影响, *农业环境科学学报*, 2004, **23**(1): 13~ 17.
- [6] 丁士明, 张自立, 梁涛, 等. 外源稀土对土壤中稀土和重金属可交换态的影响 *环境科学*, 2003, **24**(4): 122~ 126
- [7] 李德成. 农用稀土的土壤环境化学行为研究. 博士论文, 中国科学院生态环境研究中心, 2001.
- [8] 曾青, 朱建国, 成后龙, 等. 红壤中镉积累对水稻的生理生态效应 *环境科学学报*, 2003, **23**(1): 17~ 21.
- [9] 丁士明, 梁涛, 王立军. 稀土元素在土壤-小麦体系中的迁移和分异特征 *农业环境科学学报*, 2003, **22**(5): 519~ 523
- [12] 张智勇, 李福亮, 王玉琦. 土壤-植物体系中稀土元素的分异现象 *中国稀土学报*, 2002, **20**(1): 94~ 96
- [13] 张智勇, 王玉琦, 孙景信. 分子活化分析研究植物原生质体中的稀土元素 *科学通报*, 2000, **45**(5): 502~ 505
- [35] 邢光熹, 朱建国. *土壤微量元素和稀土元素化学* 北京: 科学出版社, 2003