

油茶花粉中稀土元素含量与产量的相关性及其在沸水中的释出率研究

闫荣玲,陈桔红,毛龙毅,唐小妹,朱琳,廖阳*
(湖南科技学院 化学与生物工程学院,湖南 永州 425199)

摘要: 利用 ICP-MS 法测定了不同树龄油茶花粉中稀土元素的含量,分析了其与单株产量间的相关性,及其在沸水中的释出规律,旨在为油茶栽培以及油茶花粉的保健食用提供参考。结果发现,油茶花粉中稀土元素含量极低,部分树龄油茶花粉中甚至检测不到 Ho、Tm、Lu、Sc、Pm 的存在,含量最高的 Ce,也仅为 0.090 5 mg/kg(32 a 树龄)。花粉中各稀土元素含量以及单株产量随树龄增加均呈先增加后降低的趋势;稀土元素总量与产量呈显著正相关关系($R^2=0.91$);但各稀土元素与产量则无显著相关性。32 a 树龄油茶花粉在沸水浸泡 15 min 后,除 Sc、Pm、Tb、Ho、Tm、Yb、Lu 7 种元素外,其他 10 种稀土元素均有不同程度释出,释出量最高的为 Ce,释出率最高的为 Nd;所有元素的总释出量达到 0.043 3 mg/kg,对应的总释出率为 17.4%。提示,适量稀土元素对提高油茶产量有积极意义,在合适龄段施加一定稀土肥有利于油茶增产;食用油茶花粉保健时,可在服用前通过沸水冲泡处理减少稀土元素摄入。

关键词: 油茶;稀土元素;产量;花粉;释出率

中图分类号: S794.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-3268(2016)08-0039-05

Correlation between REE Content in Pollen and Yield of *Camellia oleifera* and Precipitation Rate of REE by Boiling Water Brew

YAN Rongling, CHEN Juhong, MAO Longyi, TANG Xiaomei, ZHU Lin, LIAO Yang*
(School of Chemistry and Bioengineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425199, China)

Abstract: The contents of rare earth elements(REE) in *Camellia oleifera* pollen with different tree age were determined by ICP-MS, the correlation between REE content and the yield per plant, and the precipitation rate of REE in boiling water were analyzed, so as to provide some references for the *Camellia oleifera* cultivation and pollen safe taken for health care. The results showed that the REE contents in the *Camellia oleifera* pollen were extremely low, some elements such as Ho, Tm, Lu, Sc, Pm even could not be detected at several tree ages, the Ce content is the highest with 0.090 5 mg/kg at 32 a. The each REE content and the yield per plant both showed a trend of increase first then decrease with the increase of tree age. A significant positive correlation was observed between total content of REE and the yield per plant ($R^2=0.91$), while there were no significant positive correlation between each REE element content and yield per plant. REE released from pollen(32 a) in varying degrees after 15 min boiling water treatment except Sc, Pm, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu. Ce and Nd showed the maximum release content and release rate, respectively. The total precipitation amount of all elements reached 0.043 3 mg/kg corresponding to a total

收稿日期:2016-01-20
基金项目:湖南省科技厅科研项目(2014NK3133);湖南省创新团队项目(2012-318);湘南优势植物资源综合利用湖南省重点实验室项目(XNZW15C10,XNZW15C18);2014年湖南科技学院科研课题及校大学生研究性学习课题
作者简介:闫荣玲(1982-),女,河北石家庄人,讲师,硕士,主要从事植物生理学与天然产物利用研究。
E-mail:yanrongling0912@163.com
* 通讯作者:廖阳(1983-),男,湖南衡阳人,讲师,硕士,主要从事植物资源综合利用研究。
E-mail:liao yang1127@163.com

precipitation rate of 17.4%. The above results indicated that, an appropriate REE content had a significant positive effect on *Camellia oleifera* yield improving, so a reasonable REE fertilizer applying could increase high yield of *Camellia oleifera* at suitable tree age, and a boiling water treatment was done to reduce the intake of REE before taking *Camellia oleifera* pollen for health care.

Key words: *Camellia oleifera*; rare earth elements; yield; pollen; precipitation rate

稀土元素 (rare earth elements, REE) 是元素周期表中镧系及与镧系密切相关且性质相近的 17 种元素的统称, 包括镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb)、镱 (Lu)、钇 (Y)、钪 (Sc)^[1]。稀土元素在自然界广泛存在, 特别是在稀土矿区及其周边土壤中的含量更高。同其他矿质元素一样, 植物通过根系可吸收稀土元素进入体内并运送到地上部分, 除营养器官根、茎、叶外, 生殖器官如花、果实、种子等也会有稀土元素的富集, 这为稀土元素进入植物体内并发挥其生理效应提供了条件^[1-2]。近年来, 稀土元素在农业生产中的应用越来越广泛。适量的稀土元素对农业生产具有一系列积极效应, 如可显著提高作物的产量与品质, 促进植物再生植株的生长, 增加次生代谢产物的合成, 增强植物的抗逆与抗病虫害能力等^[3-5]。

油茶 (*Camellia oleifera*) 是我国重要的木本油料作物, 如何增产以及延长其丰产龄期是人们一直关注的问题。虽然适量的稀土元素对作物可以产生众多积极效应, 但还鲜见稀土元素在油茶栽培领域应用的报道, 更未阐明生殖器官中的稀土元素含量与油茶产量之间是否存在相关性。植物花粉富含维生素、氨基酸、不饱和脂肪酸、黄酮等活性物质, 具有抗氧化、抗癌、增强免疫力等多种生理功效, 是一种常用保健食品^[6-7]。然而, 由于根系吸收的稀土元素会迁移至花粉, 因此在食用花粉的同时也摄入了其中的稀土元素。已有研究表明, 人体摄入的过量稀土元素会在肝、脑、骨髓等器官中沉积, 对免疫、生殖、神经、内分泌等多方面机能产生显著而长期的不良影响^[8-11]。因此, 长期食用花粉进行保健的人群是否存在稀土元素被摄入体内发生富集的风险值得关注。鉴于此, 初步研究了稀土元素在油茶花粉中的含量及其与产量的相关性, 并分析了其在沸水浸泡 (自然冷却) 过程中的释出情况, 旨在为稀土元素在油茶栽培中的应用以及油茶花粉的保健食用提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料

供试油茶树龄分别为 12、20、32、47、55 a。2014 年 11 月于衡阳县金溪镇采集含苞待放油茶花苞置于冰盒中, 当日带回实验室进行后续处理。取回的花苞在实验室去除花瓣, 置培养皿中于 70 ℃ 烘箱中烘干, 之后去除花丝收集脱落的花粉备用。

1.2 测定项目及方法

1.2.1 稀土元素含量 采用密闭高压消解 ICP-MS 法测定金属以及稀土元素的含量^[12]。取适量稀土元素混合标准液, 用硝酸配制成质量浓度为 0、0.1、0.5、1.0、3.0、5.0 μg/L 的标准系列。然后将标准系列工作液分别注入电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 7700), 测定相应的信号响应值, 绘制标准曲线。样本测量时, 先称取 0.500 0 g 各树龄油茶花粉于消解内罐中, 加入 5 mL 硝酸浸泡过夜 (冷消化)。盖好内盖, 旋紧不锈钢外套, 放入恒温干燥箱, 160 ℃ 保持 6 h, 在箱内自然冷却至室温, 缓慢旋松不锈钢外套, 将消解内罐取出, 放在控温电热板上于 140 ℃ 赶酸 (当内罐中的消化液大约剩 2 mL 时, 加 5 mL 超纯水继续赶酸至 2 mL 左右, 重复以上步骤直至赶酸完成)。消解内罐放冷后, 将消化液转移至 10 mL 容量瓶中, 洗罐 3 次, 洗液合并于容量瓶中并定容至刻度, 混匀待测。将试样溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中, 得到相应信号响应值, 根据标准曲线得到待测液中相应元素的质量浓度, 平行测定 3 次求平均值。

1.2.2 油茶果实产量 每一树龄选取 3 株正常植株, 采集各植株所有果实, 分别称取鲜质量计算平均值为此树龄的单株产量。

1.2.3 沸水冲泡下花粉稀土元素释出量 称取树龄 32 a 油茶植株的花粉 0.500 0 g, 在室温 25 ℃ 下加入到 300 mL 煮沸的超纯水中 (之后不再加热), 浸泡 15 min 后过滤、定容, 之后利用电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 7700) 测定滤液中的稀土元素含量, 并计算每种元素的释出率以及总释出率, 各元素释出率 = 各稀土元素释出量 / 花粉中各稀土元素含量 × 100%, 总释出率 = 所有稀土元素的总释出

量/花粉中所有稀土元素的总含量×100%。

1.3 数据处理与分析

数据用 Excel 2003、SPSS 19.0 以及 Sigma plot 10.0 等软件进行整理、分析以及作图。

2 结果与分析

2.1 不同树龄油茶花粉中稀土元素的含量

由表 1 可知,不同树龄油茶花粉中 17 种稀土元素含量均极低,12 a 树龄的油茶花粉中未检测到

Sc、Pm、Ho、Tm、Lu,20 a 与 55 a 树龄的油茶花粉中未检测到 Sc、Pm、Tm、Lu 的存在。花粉中各稀土元素的含量随油茶树龄的增长呈先增加后减少的变化趋势,除 Eu、Yb 含量在树龄 47 a 的油茶花粉中达最大值外,其他稀土元素含量均在树龄 32 a 的油茶花粉中达到最大值。树龄 32 a 的油茶花粉中各稀土元素含量由高到低依次为 Ce、La、Y、Nd、Eu、Gd、Pr、Sm、Dy、Er、Yb、Tb、Ho、Lu、Tm、Sc、Pm,其中 Ho、Lu、Tm、Sc、Pm 5 种元素含量几乎为零。

表 1 不同树龄油茶植株花粉中稀土元素含量 mg/kg

元素种类	树龄/a				
	12	20	32	47	55
Y	0.010 1	0.024 7	0.032 3	0.026 2	0.015 0
Sc	0.000 0	0.000 0	0.000 3	0.000 0	0.000 0
La	0.018 2	0.021 6	0.041 3	0.033 3	0.016 4
Ce	0.034 2	0.074 2	0.090 5	0.024 2	0.015 0
Pr	0.002 6	0.006 2	0.007 6	0.006 2	0.004 0
Pm	0.000 0	0.000 0	0.000 1	0.000 0	0.000 0
Nd	0.011 2	0.028 2	0.030 8	0.024 1	0.013 0
Sm	0.002 4	0.005 3	0.007 1	0.005 5	0.004 1
Eu	0.013 3	0.016 0	0.017 1	0.029 1	0.023 7
Gd	0.002 9	0.005 4	0.008 2	0.005 0	0.003 5
Tb	0.000 2	0.000 7	0.001 1	0.000 5	0.000 4
Dy	0.001 0	0.003 1	0.004 9	0.003 6	0.002 9
Ho	0.000 0	0.000 6	0.000 8	0.000 5	0.000 4
Er	0.000 9	0.002 1	0.003 6	0.002 5	0.001 9
Tm	0.000 0	0.000 0	0.000 3	0.000 2	0.000 0
Yb	0.001 0	0.001 3	0.002 0	0.002 8	0.000 7
Lu	0.000 0	0.000 0	0.000 4	0.000 4	0.000 0
总量	0.098 0	0.189 4	0.248 5	0.163 9	0.101 0

2.2 油茶产量随树龄增加的变化规律及其与花粉中稀土元素含量的相关性

由图 1 可知,油茶产量随树龄增加呈先增加后降低的变化趋势。其中 12~32 a 树龄的油茶产量随树龄增加而增加,在 32 a 树龄达到最大值(19 549.1 g/株),之后持续下降,至 55 a 树龄时油茶产量仅为 11 472.8 g/株。

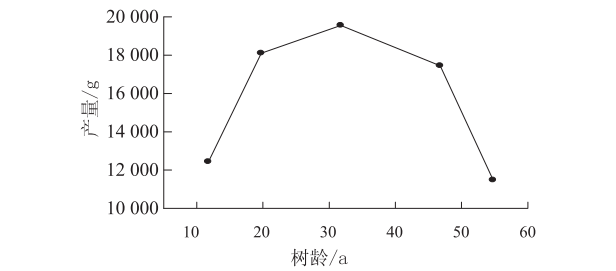


图 1 单株产量随树龄增加的变化规律

花粉中稀土元素总量与油茶产量间存在显著正相关关系($P < 0.01$, $R^2 = 0.91$) (图 2)。但对每种稀土元素与产量的相关性分析发现,各稀土元素含

量与产量间无显著相关性($P > 0.05$)。

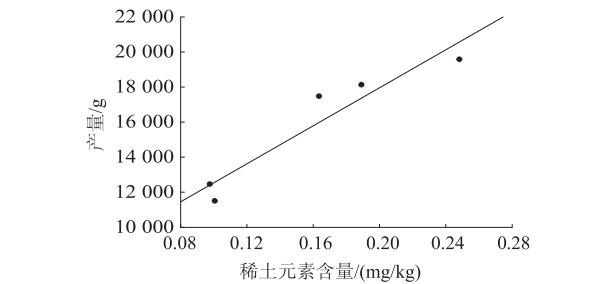


图 2 油茶花粉中稀土元素总量与油茶产量的相关性

2.3 油茶花粉中稀土元素在沸水浸泡下的释出情况

由表 2 可知,除 Sc、Pm、Tb、Ho、Tm、Yb、Lu 7 种元素外,其他 10 种稀土元素均有不同程度释出,其中 Ce 的释出量最高,达 0.016 0 mg/kg。由于各稀土元素在花粉中的含量不同,释出率的高低与释出量大小顺序不同,Nd 释出率最高,达 22.7%。所有稀土元素的总释出量达到 0.043 3 mg/kg,对应的总释出率为 17.4%。

表 2 32 a 树龄油茶花粉中稀土元素在沸水中的释出情况

元素种类	释出量/(mg/kg)	释出率/%
Y	0.005 0	15.5
Sc	0.000 0	0
La	0.007 1	17.2
Ce	0.016 0	17.7
Pr	0.001 7	22.4
Pm	0.000 0	0
Nd	0.007 0	22.7
Sm	0.001 0	14.1
Eu	0.003 4	19.9
Gd	0.001 0	12.2
Tb	0.000 0	0
Dy	0.000 5	10.2
Ho	0.000 0	0
Er	0.000 6	16.7
Tm	0.000 0	0
Yb	0.000 0	0
Lu	0.000 0	0
合计	0.043 3	17.4

3 结论与讨论

油茶作为木本油料作物,不占用耕地且产油营养价值极高,在维护我国粮油安全中充当着重要角色。通过培育新品种、科学施肥、精细管理等多种手段可以提高油茶的产量。已有研究证实,适宜浓度稀土可促进叶细胞叶绿体的生长发育,提高叶绿素含量以及光能的吸收和转化能力,刺激植物次生代谢物质特别是部分风味物质的合成,从而显著提高作物的产量与品质^[2,13-17]。农业生产中除了施用常规化肥外,稀土肥料的作用越来越收到人们的重视。

植物通过授粉实现受精后才能产生果实和孕育种子,花粉为授粉提供了雄配子,是与产量直接相关的植物特有结构。外源稀土元素可提高花粉萌发率、促进花粉管伸长,增加受精成功率和座果率^[18-19]。本研究比较了不同树龄油茶的单株产量以及花粉中的稀土元素含量,结果发现,二者均随树龄增加均呈先增加后降低的变化规律;相关性分析显示,单株产量与花粉中的稀土元素总量之间存在着显著的正相关性($P < 0.01, R^2 = 0.91$),提示稀土元素通过根系吸收并向上运输到油茶花粉,也会影响到受精成功率以及坐果率,最终影响到产量的高低。可见,在油茶栽培与管理中,适时适量地施加稀土肥料具有增产的功效,准确的施加时间以及施加剂量还需通过进一步研究确定。花粉中 17 种稀土元素的含量差异明显,少数几种元素甚至在部分树龄下未被检出。花粉中每种稀土元素含量与产量的

相关性分析结果表明,各稀土元素含量与产量间无显著相关性。需指出的是,由于本研究没有对油茶植株生长的土壤进行稀土含量分析,不能确定花粉中某种稀土元素的低含量是否由于土壤中缺乏此种元素导致的。在实际生产中,施用稀土肥料前应对土壤进行元素含量分析。

由于进入植物组织的稀土元素可通过食物链进入人体,随着稀土元素在农业生产中应用的普及,稀土元素在人体的富集及其危害也愈来愈受到重视。研究表明,稀土元素进入人体后,会在肝脏、骨髓以及神经中枢等部位富集并产生组织损伤和病变,代谢混乱、神经传导受阻等严重的毒害效应^[20]。植物花粉由于富含对人体可产生抗氧化、抗癌、增强免疫力等功效的活性物质,被人们广泛用作保健食品进行服用。本研究结果显示,油茶花粉中的稀土元素含量十分低,服用油茶花粉不会对人体产生急性毒害作用。但这并不代表可以毫无顾忌的长期大量食用油茶花粉。为避免人们在不知不觉中长期低剂量摄入稀土元素,在食用时进行一些快速、简单、易行的处理,可减少其摄入量。本研究结果提示,在食用前把花粉置于沸水中持续浸泡一段时间(15 min)是一项切实可行且有效(释出率 17.4%)的办法。

综上,稀土元素既能在农业生产中发挥积极作用,也能通过食物链在人体富集进而影响健康,因此,应采取前期研究系统全面、实际使用严格谨慎的原则对待稀土元素,同时还需注重开展保健品等食物的稀土元素含量检测。

致谢:感谢永州市疾病预防控制中心在稀土元素含量测定中提供的帮助。

参考文献:

[1]

Wytttenbach A, Furrer V, Schleppi P. Rare earth elements in soil and in soil-grown plants[J]. Plant Soil, 1998, 199: 267-273.

[2]

何跃君, 薛立. 稀土元素对植物的生物效应及其作用机理[J]. 应用生态学报, 2005, 16(10): 1983-1989.

[3]

劳秀荣, 王文祥, 李燕婷, 等. 外源稀土元素对花生增产效应的机理研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2002, 8(4): 473-477.

[4]

赵英琪, 王乃江, 赵智渊. 稀土铈对大扁杏光合作用和抗旱性影响的研究[J]. 西北植物学报, 1999, 19(5): 54-58.

[5]

慕康国, 张福锁, 王成菊, 等. 稀土元素防治植物病害的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(1): 1-5.

(下转第 58 页)

[15] 张全军. 草莓基质栽培研究[D]. 雅安:四川农业大学,2002.

[16] 张黎杰,周玲玲,李志强,等. 菌渣复合基质栽培对日光温室黄瓜生长发育和产量品质的影响[J]. 江苏农业科学,2014,42(3):109-111.

[17] 李国建,钱新东. 堆肥腐熟度指标的探讨[J]. 城市环境与城市生态,1990,3(2):27-30.

[18] 张亚宁. 堆肥腐熟度快速测定指标和方法的建立[D]. 北京:中国农业大学,2004.

[19] 陈清,牛俊玲,李彦明. 固体有机废物肥料化利用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2010:207.

[20] Simone N, Astrid O, Leslie B, *et al.* The plant availability of phosphorus from thermo-chemically treated sewage sludge ashes as studied by ³³P labeling techniques [J]. Plant and Soil, 2014, 377: 439-456.

[21] 连兆煌. 无土栽培原理与技术[M]. 北京:中国农业出版社,1994:153.

[22] 中华人民共和国农业部. 有机肥料:NY 525—2012[S]. 北京:中国农业出版社,2012.

[23] 郭世荣. 无土栽培学[M]. 北京:中国农业出版社,2003:442.

[24] 郭世荣. 固体栽培基质研究、开发现状及发展趋势[J]. 农业工程学报,2005,21(S):1-4.

[25] 田溪,杜正刚. 金针菇菌渣在瓜菜有机基质栽培中的应用比例研究[J]. 甘肃农业,2011(4):95-96.

[26] 戴小红,樊权,尹俊梅,等. 甘蔗渣与不同材料混合堆制后作为盆栽基质对散尾葵生长的影响[J]. 热带作物学报,2013,34(8):1430-1434.

[27] Medina E, Paredes C, Pérez-Murcia M D, *et al.* Spent mushroom substrates as component of growing media for germination and growth of horticultural plants [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(18): 4227-4232.

[28] 马嘉伟,叶正钱. 菌渣育苗效果初探[J]. 现代农业,2013(7):14-16.

[29] 娄军山,刘勇,马履一,等. 蘑菇渣堆肥做基质对华北落叶松容器苗生长的影响[J]. 东北林业大学学报,2015,43(5):1-5.

[30] 万水霞,朱宏赋,李帆,等. 食用菌菌渣的综合利用研究[J]. 园艺与种苗,2011(6):12-14,89.

[31] Ungar I A. Halophyte seed germination[J]. The Botanical Review, 1978, 44(2): 233-264.

[32] Levitt J. Responses of plants to environmental stresses [M]. New York: Academic Press, 1980: 497.

[33] Ungar I A. Salinity tolerance of inland halophytic vegetation of North America[J]. Bulletin De La Société Botanique De France, 2014, 120(5/6): 217-222.

[34] 蒋玉蓉,吕有军,祝水金. 棉花耐盐机理与盐害控制研究进展[J]. 棉花学报,2006,18(4):248-254.

[35] Baskin C C, Baskin J M. Seeds: Ecology, biogeography, and evolution of dormancy and germination[M]. San Diego: Academic Press, 1998: 666.

(上接第 42 页)

[6] 唐琳,李倩,翟金亮,等. 21 种蜂花粉水提取物抗氧化活性的比较研究[J]. 中国食品学报,2008,8(1):17-21.

[7] 俞秀玲. 花粉的活性成分[J]. 食品工业科技,2007(4):236-238.

[8] 陈祖义,朱旭东. 稀土元素的肝脏蓄积性及毒性危害[J]. 家畜生态学报,2009,30(4):98-102.

[9] 于秋红,刘裕婷,韩莹,等. 镧、铈、钕在小鼠肝细胞核和线粒体中的蓄积[J]. 毒理学杂志,2011,25(3):203-205.

[10] 陈祖义. 稀土元素的脑部蓄积性、毒性及其对人群健康的潜在危害[J]. 农村生态环境,2005,21(4):72-73,80.

[11] 陈祖义,朱旭东. 稀土元素的骨蓄积性、毒性及其对人群健康的潜在危害[J]. 生态与农村环境学报,2008,24(1):88-91.

[12] 林立,陈光,陈玉红. 电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中的 16 种稀土元素[J]. 环境化学,2007,26(4):555-558.

[13] 董诚明,曹利华,苏秀红,等. 稀土元素镧和铈对冬凌草再生植株生长及次生代谢产物的影响[J]. 广西植

物,2015,35(3):437-441.

[14] Chen W J, Gu Y H, Zhao G W, *et al.* Effects of rare earth ions on activity of RuBPcase in tobacco [J]. Plant Science, 2000, 152(2): 145-151.

[15] Wahid P A, Valiathan M S, Kamalam N V, *et al.* Effect of rare earth elements on growth and nutrition of coconut palm and root competition for these elements between the palm and *Calotropis gigan* tea [J]. J Plant Nutr, 2000, 23(3): 329-338.

[16] 高华军,黄瑾,林北森,等. 稀土元素肥料对烤烟产量及品质的影响[J]. 河南农业科学,2011,40(5):77-79.

[17] 彭益书,陈蓉,杨瑞东,等. 贵阳乌当区太子参及其种植土壤稀土元素分布特征[J]. 河南农业科学,2015,44(1):45-51.

[18] 刘德龙,孙大业. 镧离子及其配合物对植物花粉细胞质膜透性及花粉萌发的影响[J]. 中国稀土学报,2000,18(2):190-192.

[19] 朱通顺,高宝贞. 稀土元素对山楂花粉发芽和花粉管伸长影响的研究[J]. 河北农业技术师范学院学报,1992,6(2):71-73.

[20] 宋雁,刘兆平,贾旭东. 稀土元素的毒理学安全性研究进展[J]. 卫生研究,2013,42(5):885-892.