

文章编号 : 0253-9950(2003)-0169-04

中子活化分析法研究镧在小麦根中的分布和存在形态

张智勇, 李福亮, 肖海清, 柴之芳

中国科学院 高能物理研究所 核分析技术重点实验室, 北京 100039

摘要: 用中子活化分析结合分级提取及透射电镜观察, 研究了稀土元素镧在小麦根中的分布和存在形态。研究表明, 镧被根吸收以后主要存在于细胞壁和细胞间隙中, 且结合十分紧密, 用强配位剂 EDTA 才能将其提取出来。未在根细胞内观察到可溶态镧。

关键词: La; 小麦; 中子活化分析

中图分类号: O615.45 **文献标识码:** A

早在 100 多年前人们就知道植物中含有微量
的稀土元素, 但这些元素似乎既非植物生长必需
又无明显的毒性, 因而没有引起足够重视^[1]。近
年来的研究表明, 适当浓度的稀土元素对农作
物的生长、发育有明显的促进作用, 但其机理还
不清楚^[2]。据文献^[3]报道, 稀土基本上浓集在
植物根部。因此, 研究稀土在植物根中的分布
对解释稀土生物效应具有重要意义。镧是我
国普遍应用的稀土微肥“农乐”的主要成分
(约占总重的 16.7%)。本研究用氯化镧处理
小麦幼苗, 用分级提取结合中子活化分析及透
射电镜观察研究镧与小麦根的结合情况。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯化镧, 纯度为 99.99%, 上海跃龙化工厂
产品。使用前按摩尔比 1:6 加入 4 mol/L 盐酸
(优级纯), 将其转化为氯化物后配制成浓度为
50 mmol/L 的氯化镧储备液。其它试剂均为
国产优级纯。实验所用的玻璃器皿、聚四氟
乙烯膜预先用 4 mol/L 硝酸浸泡 48 h, 然后
用去离子水冲洗。实验证明由化学试剂和分
离过程带来的污染可以忽略不计。

同轴型 HPGe 探测器, 美国 Ortec 公司生产;
PCA-8000 多道分析器 (Ortec 公司) 及 IBM-
386 计算机组成的微机多道分析系统, 该系统
对 ⁶⁰Co 1332 keV 的分辨率为 1.96 keV, 相对
探测效率 25%, 峰康比 48:1。

1.2 实验方法

1.2.1 麦苗培养 用 0.5% NaClO 溶液浸泡
小麦 (*Triticum aestivum* L) 种子 30 min, 表面
消毒后, 用蒸馏水清洗干净。将种子放入铺
有滤纸的培养皿中, 保持滤纸湿润。于 20℃
下在暗处萌发 3 d, 挑选 5 株初生根长度为
(10 ± 2) mm 的麦苗为一组, 置于聚乙烯
泡沫浮子上, 移入 500 mL 培养液中, 于 25℃
下在暗处通气培养 2 d。测量每株麦苗最
长的 2 条根的长度。培养液为含有 1.5
mmol/L CaCl₂、浓度范围为 0 ~ 35 μmol/L
的 LaCl₃ (本工作所用溶液的 pH 均为 5.5,
以下不再特别指明)。

1.2.2 根尖中镧的分级提取 取 50 株麦
苗在 2.0 L 1.5 mmol/L CaCl₂-2.0 μmol/L
LaCl₃ (促进浓度) 或 1.5 mmol/L CaCl₂-
20 μmol/L LaCl₃ (抑制浓度) 溶液中按
1.2.1 的方法培养。培养结束时将麦苗从
浮子中取出, 用 1.5 mmol/L CaCl₂ 溶液
冲洗几秒钟。用滤纸将根上的溶液吸干, 切

收稿日期: 2002-11-19; 修订日期: 2003-02-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (19935020); 中国科学院重要方向性资助项目 (KJ95-N01)

作者简介: 张智勇 (1970—), 男, 辽宁沈阳人, 副研究员, 无机化学专业。

100 个 5 mm 长的根尖置于小烧杯中。对文献 [4] 的方法稍作改进后进行根尖中镧的分级提取:

(1) 连续用 20 mL 5 mmol/L 的 CaCl_2 溶液浸取 6 次, 每次 30 min, 浸取过程中轻轻振荡溶液。

(2) 将盛有根尖的小烧杯置于 -15 的冰箱中冷冻 18 h, 破碎细胞膜后, 用 5 mmol/L 的 CaCl_2 溶液浸取 4 次, 每次 20 mL。

(3) 直接测定根尖中镧的含量或用 5.0 mmol/L CaCl_2 -100 $\mu\text{mol/L}$ 柠檬酸或 5.0 mmol/L CaCl_2 -100 $\mu\text{mol/L}$ EDTA 溶液再连续浸取 4 次, 每次 20 mL, 测量浸取液中的镧含量。

1.2.3 照射和测量 将每次浸取的溶液滴加到聚四氟乙烯膜上, 在红外灯下烘干, 连同烘干的根尖, 均用高纯铝箔包好。将人工配制的稀土元素混合标准与样品一起送入中国原子能科学研究院的重水反应堆中照射, 照射时间为 16 h, 热中子注量率 $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。冷却 5 d, 用 HPGe 探测器及多道分析系统测量 ^{140}La 1 595.5 keV 能峰的计数, 求得样品中 La 的含量。为检验本分析方法的准确度, 同样品一起分析了作为分析质量控制的标准参考物质: 我国的 GSV-1 (灌木枝叶)、GSV-4 (茶叶) 与美国的 SRM-1632 (煤粉)。本工作对上述标准参考物质的测量值与推荐值符合很好, 分析误差在 $\pm 5\%$ 以内。

1.2.4 透射电镜观察 将实验中切下的小麦根尖按文献 [5] 的方法固定、脱水、渗透、包埋、聚合及切片后, 用 HITACHI F7500EX 型透射电镜直接观察和拍照, 加速电压为 60~80 kV。

2 结果和讨论

2.1 La^{3+} 浓度对小麦根生长的影响

以在 CaCl_2 中培养的小麦根作对照, 培养液中 LaCl_3 浓度对小麦根生长的影响示于图 1。由图 1 可见, 随着培养液中 LaCl_3 浓度的增大, 麦根长度与对照组麦根长度的比值随之增加。当 $c(\text{La}^{3+}) = 2.0 \mu\text{mol/L}$ 时, LaCl_3 对麦根生长的刺激作用最强, 此比值达最大, 为 1.44。当 $2.0 \mu\text{mol/L} < c(\text{La}^{3+}) < 7.0 \mu\text{mol/L}$ 时, LaCl_3 能刺激小麦根的生长, 但刺激作用减弱。当 $c(\text{La}^{3+}) > 7.0 \mu\text{mol/L}$ 时, 比值小于 1, 说明高于此浓度时, 表现出抑制作用。 LaCl_3 作用的效应曲线完全不同于生命必需元素, 说明稀土的某些生物效应可能是一种毒物刺激作用 [6]。

2.2 镧在小麦根中的形态

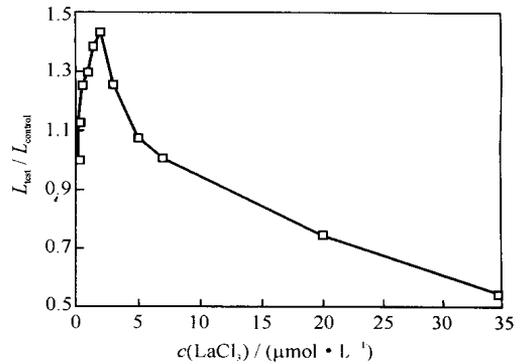


图 1 LaCl_3 浓度对小麦根生长的影响

Fig. 1 Effect of LaCl_3 concentration on growth of the wheat roots

$n = 10, t = 25, \text{pH} = 5.5, t = 2 \text{ d}, c(\text{CaCl}_2) = 1.5 \text{ mmol/L}$

Ca^{2+} 能取代植物根中结合松弛的金属离子, 并能在提取过程中保持细胞膜的完整 [7], 因此在提取流程中选用 CaCl_2 作浸取剂。最初的 6 次 20 mL 5 mmol/L CaCl_2 浸取液用来提取根尖中以易交换态存在的镧, 然后用 20 mL 5 mmol/L CaCl_2 4 次浸取冷冻后破裂细胞释放出的可溶态的镧, 剩余的镧以紧密结合态存在。培养液中 LaCl_3 浓度分别为 2.0, 20 $\mu\text{mol/L}$ 时, 浸取次数与根尖中 La^{3+} 的提取率关系示于图 2。

培养在 2.0 $\mu\text{mol/L}$ LaCl_3 中的幼苗根尖 (干重) 中镧的质量分数为 7.3×10^{-4} , 在 20 $\mu\text{mol/L}$ LaCl_3 中培养时, 则可达 5.795×10^{-3} 。虽然根尖中所含镧的质量分数不同, 但镧在各相中的分配比例却十分相似。由图 2 看出, 前 6 次提取出的镧小于根尖中镧总量的 2%, 与第 6 次提取相比, 破碎细胞膜并没有使第 7 次浸取液中的镧增加。镧在每次浸取溶液中的含量依次缓慢下降, 说明提取以易交换态存在的镧是一个缓慢的过程。因此可以认为, 细胞膜破碎后被提取的镧不能被指认为是细胞内可溶态的镧。根尖中绝大部分的镧以紧密结合态存在。这也表明, 镧在根中的迁移将非常困难。这也许就是稀土元素基本集中在植物根部的原因。

为进一步研究镧与小麦根的结合情况, 用 5.0 mmol/L CaCl_2 -100 $\mu\text{mol/L}$ 柠檬酸或 5.0 mmol/L CaCl_2 -100 $\mu\text{mol/L}$ EDTA 溶液浸取在 2.0 $\mu\text{mol/L}$ LaCl_3 中培养的幼苗麦根中的 La 并示于图 3。由图 3 可知, 浸取溶液中加入柠檬酸无法让更多的镧进入溶液, 而用强配位剂 EDTA 浸取时, 浸取液中的镧含量随着浸取次数的增加而

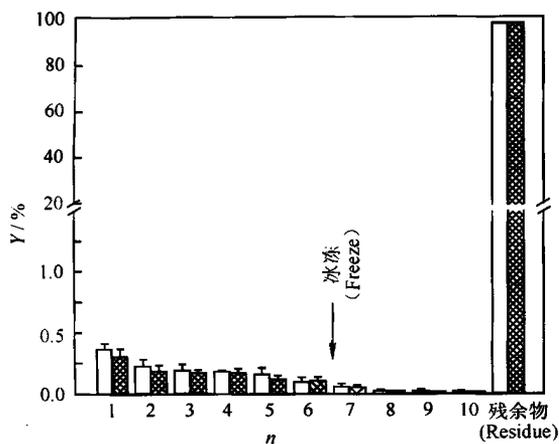


图 2 小麦根尖中镧的提取率

Fig. 2 Extractive rates of La^{3+} in the wheat root tips
 — 生长在 $2.0 \mu\text{mol/L } LaCl_3$ 中的根尖
 (Root tips grew at $2.0 \mu\text{mol/L } LaCl_3$),
 ▨ — 生长在 $20 \mu\text{mol/L } LaCl_3$ 中的根尖
 (Root tips grew at $20 \mu\text{mol/L } LaCl_3$)

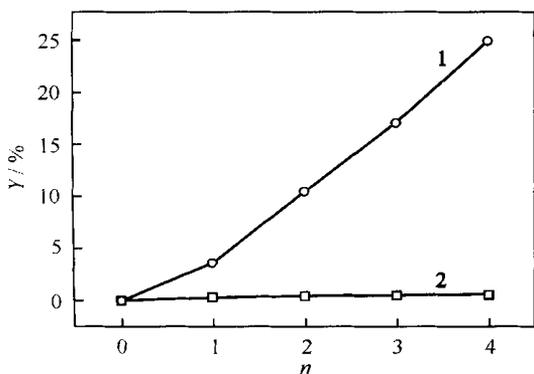


图 3 柠檬酸和 EDTA 溶液对根尖中剩余镧的累计提取率

Fig. 3 Sequential extractive rates of La^{3+} in the root tip residuals entered the solutions
 1 — $5.0 \text{ mmol/L } CaCl_2$ - $100 \mu\text{mol/L } EDTA$,
 2 — $5.0 \text{ mmol/L } CaCl_2$ - $100 \mu\text{mol/L}$
 柠檬酸 (Citric acid)

增加。说明小麦根与镧的结合能力比柠檬酸强, 但比 EDTA 弱。

2.3 镧在根中的定位

La^{3+} 在碱性条件下可生成电子束不能穿透

的密度沉淀物,所以样品不经染色即可直接在透射电镜下观察镧的定位^[8]。本实验条件下,镧的沉淀仅存在于细胞壁和细胞间隙,未在细胞内发现镧。

3 结 论

(1) 在含有 $LaCl_3$ 的培养液中培养,小麦幼苗根尖中的镧绝大部分以紧密结合态形式存在,只有用强配位剂 EDTA 才能使其转移出来。易交换态的镧小于根尖中镧总量的 2%。利用中子活化分析结合分级提取以及透射电镜观察均未在根细胞内检测到镧。

(2) 在 $2.0 \mu\text{mol/L } LaCl_3$ 溶液中培养的麦苗,2 d 后根的长度可达对照组的 1.4 倍,而 $20 \mu\text{mol/L } LaCl_3$ 却强烈抑制根的生长。但镧与在这两种条件下培养的麦根结合性质完全相同。

参考文献:

- [1] EVANS C H. Biochemistry of the Lanthanides [M]. New York and London: Plenum Press, 1990. 287.
- [2] 方能虎,何友昭,赵贵文. 稀土元素的植物生理作用研究进展[J]. 稀土, 1998, 19(5): 66 ~ 70.
- [3] 李德成,黄圣彪,彭安. 用 ^{141}Ce 示踪研究小麦对稀土的吸收速率和积累规律[J]. 环境科学, 2001, 22(2): 74 ~ 77.
- [4] TICE K R, PARKER D R, DEMASON D A. Operationally Defined Apoplastic and Symplastic Aluminum Fractions in Root Tips of Aluminium-intoxicated Wheat[J]. Plant Physiol, 1992, 100: 309 ~ 318.
- [5] 魏幼璋. 钆在油菜中的分布、运输与细胞定位[J]. 中国稀土学报, 2000, 18(3): 278 ~ 281.
- [6] WANG K, LI RC, CHENG Y, et al. Lanthanides the Future Drugs? [J]. Coord Chem Rev, 1999, 190/192: 297 ~ 308.
- [7] KINRAIDE T B, PARKER D R. Cation Amelioration of Aluminum Toxicity in Wheat [J]. Plant Physiol, 1987, 83: 546 ~ 551.
- [8] 周世恭. 镧在植物学研究中的应用[J]. 植物学通报, 1992, 9(2): 26 ~ 29.

STUDY OF CHEMICAL BEHAVIOR OF LANTHANUM IN WHEAT ROOTS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

ZHANG Zhi-yong , LI Fu-liang , XIAO Hai-qing , CHAI Zhi-fang

Laboratory of Nuclear Analytical Techniques , Institute of High Energy Physics ,
the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China

Abstract : Interactions between lanthanum and wheat roots are studied by a sequential extractive process combined with instrumental neutron activation analysis as well as transmission electronic microscopy. The results show that La mainly combines with cell wall material and the combination is extremely firm and it can only be released by powerful chelators , such as EDTA. No soluble intracellular La is determined by this method.

Key words : La ; wheat ; neutron activation analysis

(上接第 158 页 ,Continued from page 158)

BIODISTRIBUTION STUDY OF $^{117}\text{Sn}^{\text{m}}$ - RADIOPHARMACEUTICALS

HE Jia-heng , LUO Shu-zhong , PU Man-fei , WANG Guan-quan , YANG Yu-qing ,
JIANG Shu-bin , WANG Wen-jin , WEI Hong-yuan , BING Wen-zeng

Institute of Nuclear Physics and Chemistry , China Academy of
Engineering Physics , Mianyang 621900 , China

Abstract : The preparation and *in vivo* biodistribution in mice of several $^{117}\text{Sn}^{\text{m}}$ labelled compounds are studied. The results indicate that the favourable half-life and decay characteristics of $^{117}\text{Sn}^{\text{m}}$ in various stannic compounds , especially stannic-TTHMP. It appears to be the best overall bone localizing agent with very low blood , muscle , kidney , or liver uptake and the binding of $^{117}\text{Sn}^{\text{m}}$ -TTHMP to bone is higher than that of $^{117}\text{Sn}^{\text{m}}$ -DTPA. This makes it potentially useful as an agent for skeletal scintigraphy and radiotherapy of bone tumors.

Key words : $^{117}\text{Sn}^{\text{m}}$; bone tumor ; biodistribution