

脐橙品质与自然土壤中稀土元素相关性分析^①

汪振立¹, 邓通德¹, 胡正义², 徐明¹, 胡堪东¹, 幸青明³

(1 江西应用技术职业学院, 江西赣州 341000; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3 赣南地质调查大队, 江西赣州 341000)

摘要: 在赣南稀土高背景区和稀土低背景区不同地质环境脐橙果园分别取岩石、土壤、脐橙植物样 24 组, 用 ICP-MS 法测定其中 15 种稀土元素的含量; 检测脐橙果实有机营养物质总糖、总酸、粗纤维、维生素 C、类胡萝卜素、氨基酸等含量, 并对稀土元素在土壤和脐橙植物体内的含量与脐橙有机营养物质含量的相关性进行了研究。结果表明, 稀土高背景区脐橙稀土含量非常低, 而各项有机营养物质指标均略高于稀土低背景区脐橙, 表明稀土元素有益于脐橙有机营养物质的形成和提高; 通过相关性分析和通径分析, 表明稀土中与脐橙有机营养物质相关程度最高的是轻稀土元素 Pr、La、Nd、Ce。

关键词: 稀土元素; 岩石; 脐橙品质; 相关性

中图分类号: P593; S154.2

江西南部(赣南)是我国重要的脐橙产区, 种植面积大、品质好, 尤以稀土高背景区脐橙口感好、风味足, 但一直也只是人为定性, 口口相传, 并无定量指标说明。

近年来张永忠等^[1]对江西信丰脐橙农业地球化学特征进行探讨, 主要探讨 8 个宏量、微量元素, 未涉及赣南环境中重要的稀土元素; 吴香尧等^[2]进行四川眉山地区脐橙果树各器官及其土壤中稀土元素分布特征研究; 谢振东等^[3]对江西信丰优质脐橙果和叶中稀土元素分布特征进行研究, 主要对 8 个稀土元素在脐橙果、叶及其立地土壤和母岩中的丰度、分布模式及生物吸收强度特征等研究, 均未涉及稀土与脐橙品质关系。检索相关资料, 对自然土壤中原生性稀土对果树等作物品质的影响, 至今未见报道。

本研究用农业地质的手段、岩-土-植立体解剖的方法, 选择赣南稀土高背景区和低背景区脐橙果园, 研究土壤稀土含量与脐橙品质的相关性, 为稀土高背景区土地的合理开发利用提供科学依据。

1 采样点概况

在赣南的信丰、龙南、安远、寻乌、赣县、于都、宁都、瑞金、章贡区、黄金经济开发区范围内, 选择稀土含量处于不同水平的 22 片脐橙果园, 调查面积 660 hm², 系统采集 24 组岩石、土壤、植物样。这些果园代表了赣南地区脐橙果园的各种地质背景类型。

采样点概况见表 1。

除 15 号点为稻田土改造外, 其余均为低丘、岗地荒坡上开发的脐橙园, 土壤均为酸性, 品种相同, 均为纽荷尔, 树龄 4~14 年不等, 多在 10 年左右, 管理水平基本相当, 地理气候条件差别较小。就稀土元素的吸收、迁移、累积, 22 片果园都有可比性。

2 样品的采集与测定

2.1 样品的采集

岩石、土样的采集按照土壤的自然发生分类, 将土壤-岩石剖面从上到下划分为表土层(A 层)、底土层(B 层)、心土层(C 层)和成土母岩(D 层)。土样用洛阳铲采集, 取柱心部分, 样重 1 000 g。岩样在土柱剖面附近采集, 样重 1 000 g。

脐橙植物样按树根、枝条、叶片、果实分别采集, 采样时间为脐橙成熟期, 分别在 2006 年、2007 年的 11 月下旬到 2 月上旬完成。

植物样采集遵循以下原则: 在典型代表性果园中, 按对角线间隔选取样树, 坡地上则隔行采样, 一组样在 15~20 棵树上取样混合, 每棵树上按东南西北不同方向树冠外中、上部取枝、叶、果。其中根为 A 层 0~30 cm 深度的侧根、细根; 枝为一年和两年的营养枝; 叶为成熟叶; 果实为中等果。

2.2 样品的制备

岩石样经无污染处理、加工, 采用高速震荡碎样

^①基金项目: 江西省农业攻关重点项目资助。

作者简介: 汪振立(1954—), 男, 江西会昌人, 高级工程师, 主要从事农业地质、生态地质研究。E-mail: wzhl2004@163.com

表 1 采样点概况

Table 1 Information of sampling sites

样点	地名	海拔高程 (m)	地层岩性	土壤类型	土壤 pH 值	脐橙品种
1	信丰县安莞	232	γ_5 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.01	纽荷尔
2	龙南县芋子坑	257	γ_5 粗粒花岗岩	麻沙泥红壤土	4.98	纽荷尔
3	安远莲塘隘	338	γ_5 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.04	纽荷尔
4	寻乌县松茶亭	321	γ_5 花岗岩	麻沙泥红壤土	4.71	纽荷尔
5	寻乌芋子窝	339	C 变质岩	鳝泥红壤土	4.80	纽荷尔
6	赣县麻岭坵	317	γ_5 花岗岩	麻沙泥红壤土	4.79	纽荷尔
7	赣县大坑小学	151	Q_{2-3}	网纹红土	4.83	纽荷尔
8	赣县大坑排高	158	γ_5 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.02	纽荷尔
9	赣县夏都	211	γ_3 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.01	纽荷尔
10	赣县火堂樟	243	γ_3 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.28	纽荷尔
11	赣县樟溪	153	C 变质岩	鳝泥红壤土	4.63	纽荷尔
12	赣县烂泥坑	139	K 砂岩、砂砾岩	红壤	4.37	纽荷尔
13	黄金开发区桥兰	145	Q_2	网纹红土	4.89	纽荷尔
14	黄金区桥兰	144	Q_2	黄红壤	4.96	纽荷尔
15	章贡区官田	135	Q_4	稻田土	4.86	纽荷尔
16	于都县上欧	149	K 砂岩、页岩	红壤	5.27	纽荷尔
17	于都云龙山	268	C 钙质砂岩	山地红壤	5.31	纽荷尔
18	宁都县月光坪	245	C 砂岩、粉砂岩	黄红壤	5.17	纽荷尔
19	宁都月光坪	239	Q_3 红壤	红壤	5.03	纽荷尔
20	宁都赖村昌源	223	γ_3 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.10	纽荷尔
21	龙南县大陂塘	251	Q_3 红壤	红壤	5.07	纽荷尔
22	寻乌县梧桐窝	329	C 变质岩	鳝泥红壤土	5.12	纽荷尔
24	寻乌县湖洋背	304	γ_5 花岗岩	麻沙泥红壤土	5.08	纽荷尔
25	瑞金市塘背岗	245	Q_3 红壤	黄红壤	5.10	纽荷尔

注：23 号点为蜜橘，不列入本项研究。

机（钢玉样钵装样）制备，加工后粒度达 200 目。

土样放室内晾干后，敲碎、碾磨、过 20 目筛，研磨至 200 目，送分析。

植物样用自来水洗 3~5 遍，再用蒸馏水洗 3 遍，洗净、晾干后果皮、果肉分开，置真空干燥箱 65℃ 烘干，用高速粉碎机粉碎至 200 目。

2.3 样品的检测

2006 年、2007 年 3 批样品分别送国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心和天津地质矿产研究所检测，全部样品用 ICP-MS 法测定 15 种稀土元素，A 层土壤样加测可溶态稀土含量。

脐橙鲜果采摘后 10 天内送江西省无公害农产品质量监督检验站检测有机营养指标。检测项目为总糖（检验方法：GB8210-87）、总酸（检验方法：GB8210-87）、粗纤维（检验方法：GB/T5009.10-2003）、维生素 C（检验方法：GB/T6195-1986）、类胡萝卜素

（检验方法：GB/T12291-90）、氨基酸（检验方法：GB/T5009.124-2003）等（后 3 项部分检测）。

3 结果分析与讨论

3.1 不同地质环境条件下岩石、土壤稀土元素分布特征

不同地层的岩石、土壤中稀土含量差异较大。 γ_3 、 γ_5 花岗岩岩体各点基岩、土壤各层位，比之沉积岩、变质岩和第四系各点的岩土稀土含量普遍较高，故将花岗岩岩体各样点统列为高稀土组，如表 1 中 1、2、3、4、6、8、9、10、20、24 等 10 个样点；沉积岩、变质岩和第四系各样点统列为低稀土组，如表 1 中的 5、7、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、25 等 14 个样点。本文主要讨论自然土壤中稀土元素与脐橙品质相关性问题的，检测数据也只列相关代表性典型果园数据（表 2）。

表 2 典型样地岩土脐橙稀土元素含量表 (ng/g)

Table 2 Contents of REE in typical rocks and soils

	样点	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	稀土总量	
高	3-D	56 530.0	38 106.0	11 730.0	47 076.0	11 056.6	1 630.8	9 523.2	1 526.3	9 205.9	1 577.2	3 311.6	723.2	3 680.3	5 75.0	42 810.0	239 062.0	
稀	4-D	136 010.0	134 820.0	343 290.4	33 844.5	20 862.4	2 441.4	15 782.4	2 075.0	108 64.8	1 737.1	3 321.8	647.7	3 028.2	464.0	14 410.0	723 599.7	
土	24-D	54 130.0	76 258.4	11 201.0	44 856.0	9 161.5	1 440.8	8 574.7	1 412.5	9 171.4	1 700.4	3 559.8	782.1	4 053.0	657.0	39 420.0	266 378.5	
组	1-A	42 710	113 610.4	5 234.8	171 600	3 070.4	585.3	2 800.6	388.8	2 798.3	510.9	1 363.4	198.4	824.3	147	21 820	213 222.5	
	3-A	116 740	49 508.8	10 062.5	39 096	8 839.4	1 650.8	10 585.6	2 191.3	14 148.0	2 572.8	5 082.2	1 149.4	5 112.5	834	72 810	340 383.2	
	4-A	237 440	129 420.0	525 642.4	31 878	20 437.6	2 099.2	16 870.4	2 105.0	11 674.8	1 940.1	3 726.4	729.6	3 552.2	550	50 120	1 038 185.7	
	24-A	112 620	732 934.4	15 881.5	633 120	7 187.4	712.7	6 346.2	621.3	4 362.1	8 62.0	2 040.9	367.4	1 814.4	309	17 910	967 281.2	
	1-A'	4 286	7 630	60 900	1 530	993.5	169.8	1 471.5	114.6	628	91.1	340.8	35.5	261.3	33.7	1 430.5	79 916.2	
	3-A'	11 160	26 405	15 725	5 085	4 049.5	781.5	6 890	1 019	8 800	1 149	4 249.5	431.6	2 989.5	370.1	33 920	123 025	
	4-A'	40 820	18 195	91 850	82 200	9 545	695	10 500	1 026.5	5 775	788	2 771	249.3	1 656	202.15	15 185	281 458	
	24-A'	23 000	54 250	168 750	10 830	3 986	446.5	4 432.5	277.25	1 137	150.3	599.5	48.5	347	43.8	2 900.5	271 199	
	1-根	10 586	26 331	1 903.2	7 234.3	1 013	224.3	1 261.7	136.3	618.1	147	324.9	41.8	255.6	38.8	3 077.4	53 193.2	
	3-根	49 842	6 416.6	9 664.5	36 892	6 424.7	1 318.8	9 666.9	1 693.5	9 604.8	2 472	5 436	704.2	4 076.7	606.3	75 461	220 280	
	4-根	39 909	12 362	6 649.8	2 3097	3 086.7	274.7	3 571.3	467.9	2 363.8	589.6	1 258.4	148.4	831.9	129.2	16 563	111 303	
	24-根	113 110	119 189	24 334	93 164	7 838.5	1 008.6	7 330.7	651.77	2 383	537.6	1 221.9	130.2	742.5	113.6	13 018	384 773	
	1-叶	1 085.5	2 420.1	148.1	561.5	53.6	14.3	90.2	9.4	46.4	11.6	25.8	3.2	19.2	2.7	320.2	4 811.9	
	3-叶	5 469.1	936.2	807.6	3 219.1	466.2	89.3	773.7	109.7	564.9	144.6	284.1	29.3	131.8	19.6	6 251	19 296.2	
	4-叶	5 702	1 164.1	685.4	2 665.9	262.8	23.5	335.8	37.8	165.9	40.7	83.1	8.3	38.7	5.6	1 534.7	12 754.3	
	24-叶	7 199.2	2 834.4	835.02	3 210.8	259.9	33.6	274.5	27.2	113.0	22.3	50.2	5.0	29.3	3.6	611.4	15 509.2	
1-果肉	21.587	13.118	2.373	9.963	1.087	0.272	1.509	0.346	2.165	0.742	2.081	0.324	2.011	0.353	19.926	77.855		
	27.180	6.191	2.598	10.570	1.551	0.309	2.427	0.543	3.253	1.040	2.758	0.389	2.468	0.333	30.200	91.810		
	26.700	9.790	2.330	10.680	1.186	0.197	2.204	0.420	3.122	0.998	2.576	0.328	2.437	0.338	26.700	90.006		
	15.660	9.222	1.233	6.960	0.489	0.054	0.574	0.099	0.281	0.023	0.318	0.028	0.086	0.022	3.480	38.528		
	低	11D	52 210.0	58 336.4	7 606.1	27 396.0	5 510.6	1 150.5	5 034.2	956.3	6 883.9	1 328.3	2 879.8	637.4	3 276.0	508.0	26 720.0	200 433.6
	稀	12D	36 210.0	54 578.0	6 943.7	26 268.0	5 323.0	730.4	4 340.5	778.8	5 204.5	996.9	2 379.2	500.5	2 562.0	432.0	35 820.0	183 067.4
	土	16D	28 930.0	48 232.8	6 227.3	24 732.0	5 312.4	1 178.8	7 077.1	1 200.0	8 714.5	1 718.7	3 642.3	807.7	3 622.5	596.0	35 020.0	177 012.0
	组	11-A	24 530.0	53 174.4	3 553.5	12 876.0	2 229.0	422.4	2 173.4	313.8	2 891.2	606.5	1 610.8	294.4	1 439.6	211.0	21 420.0	127 745.9
12-A		42 420.0	57 327.2	5 838.6	20 580.0	3 632.0	383.5	3 466.2	548.8	4 208.8	858.1	2 113.1	460.8	2 375.1	413.0	30 430.0	175 055.1	
13-A		34 110.0	32 897.6	3 698.4	12 264.0	2 304.5	269.0	2 972.2	690.0	5 781.2	1 197.3	2 751.5	641.3	3 142.7	503.0	32 630.0	135 852.7	
16-A		46 420.0	73 323.6	8 414.6	35 844.0	7 976.8	1 742.9	8 806.4	1 556.3	10 584.0	2 043.6	3 985.7	869.1	4 064.6	610.0	43 820.0	250 061.4	
11-A'		2 848.0	6 605.0	10 780.0	1 216.0	907.5	152.5	892.0	80.1	434.8	60.6	223.5	22.3	155.6	19.9	940.5	25 338.2	
12-A'		1 424.5	3 159.0	7 735.0	576.0	534.5	99.3	691.0	73.4	456.3	65.3	232.2	23.7	161.0	20.6	1 308.0	16 559.6	
13-A'		2 190.0	3 208.5	7 555.0	668.5	382.8	63.3	475.4	42.4	234.6	32.6	118.0	10.4	69.8	8.7	533.0	15 592.7	
16-A'		883.5	3 232.0	2 698.5	490.9	811.5	220.5	1 606.0	195.8	1 304.0	196.2	637.5	53.9	339.6	43.0	4 902.0	17 614.7	
11-根		8 209.1	4 012.3	1 671.4	6 859.7	1 294.2	294.6	1 610.1	249.2	1 293.2	307.5	627.8	79.6	453.6	66.9	7 665.3	34 694.5	
12-根		26 174.0	6 066.2	4 988.0	17 590.0	3 300.5	472.9	4 543.3	806.0	4 832.6	1 315.2	3 100.0	439.6	2 714.6	418.8	41 500.0	118 262.0	
13-根		12 173.0	6 509.2	2 093.8	7 665.3	1 054.1	208.5	1 196.0	163.0	793.4	187.3	389.1	46.3	256.6	37.1	4 813.5	37 585.8	
16-根		370.6	160.7	86.4	406.8	91.7	24.0	151.1	25.0	141.2	37.1	78.8	9.4	50.5	8.1	1 079.5	2 720.9	
11-叶		3 019.4	1 067.2	457.7	1 755.1	174.8	33.1	185.1	18.5	72.6	16.5	32.8	3.1	15.3	2.2	5 44.8	7 398.0	
12-叶		10 996.0	2 001.7	1 447.2	5 772.7	856.3	178.6	1 408.8	202.9	1047.4	267.2	524.7	54.0	253.3	36.9	12 989.0	38 036.9	
13-叶		3 123.4	1 285.6	461.3	1 701.0	161.4	32.4	220.8	22.6	115.1	22.0	41.5	3.9	19.0	2.4	765.3	7 977.6	
16-叶		299.5	144.7	47.3	208.0	24.9	9.6	40.3	6.0	30.2	6.7	13.8	1.5	7.4	1.2	266.2	1 107.3	
11-果肉	22.500	7.050	2.135	9.000	0.690	0.185	1.012	0.187	1.211	0.396	0.851	0.105	0.566	0.114	10.500	56.501		
12-果肉	13.950	5.735	1.512	7.750	0.833	0.177	1.329	0.262	1.669	0.549	1.369	0.214	1.119	0.194	15.500	52.161		
13-果肉	8.050	3.864	0.512	3.220	0.237	0.161	0.507	0.094	0.480	0.163	0.333	0.052	0.285	0.061	4.830	22.848		
16-果肉	2.880	2.448	0.423	2.880	0.180	0.095	0.303	0.101	0.460	0.174	0.391	0.040	0.357	0.067	5.760	16.560		

注：①表中数据的测试由国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心完成；②3-D：3号点母岩；3-A'：3号点A层土可溶态稀土元素；3-果肉：3号点果肉稀土含量，其余依此类推；③略去C、B层和枝、果皮稀土含量数据。

高稀土组各样点自岩石→土壤各层位, 稀土含量总体较高。计算各样点各层位稀土含量与地壳元素丰

度值^[4]、中国土壤平均值的比值^[5]; 同时计算高、低稀土组各层位稀土含量平均值及相应比值(表 3)。

表 3 高、低稀土组稀土含量平均值与地壳元素丰度值、中国土壤平均值对照表 (ng/g)

Table 3 Comparisons between average REE contents of high-REE group, low-REE group, geochemistry and Chinese soils

项目	D 层		C 层		B 层		A 层		ΣTR 值
	稀土含量	DH 值	稀土含量	TR 值	稀土含量	TR 值	稀土含量	TR 值	
4 号	723 599.7	4.37	1 250 045.3	6.58	1 629 014.2	8.57	1 038 185.7	5.46	6.87
12 号	147 310.3	0.89	205 977.7	1.08	129 310.5	0.68	175 055.1	0.92	0.89
高稀土组均值	397 643.4	2.40	766 484.4	4.03	775 534.5	4.08	448 891.6	2.36	3.49
低稀土组均值	226 216.4	1.37	177 919.3	0.94	158 928	0.84	161 038	0.85	0.87

注: DH 值: 与地壳元素丰度值的比值; TR 值: 与中国土壤平均值的比值; ΣTR 值: A、B、C 层土壤混合计算与中国土壤平均值的比值。

由表 2、3 可知, 由于高、低稀土组岩石、土壤稀土含量差异大, 两者脐橙根、叶稀土含量差异也较大, 经过植物体的分馏分异作用, 到果肉差异很小, 从脐橙树根到果肉, 稀土含量相差 3~4 个数量级, 果肉稀土含量换算成稀土氧化物 (REO) 最高在 0.11 mg/kg 以内。高、低稀土组脐橙果肉中稀土含量均在国家食品卫生标准 (GB2762-2005 (国家标准)) 的 16% 以内 (表 2)。

3.2 高、低稀土背景区脐橙品质特征

3.2.1 简分析比较 取《中国赣州第五届脐橙节赣南脐橙品质评比评分表》中的 5 项指标 (色泽、光洁度、化渣度、香气、风味), 9 名评委对 24 组脐橙的色、香、味、形等基本外观内质进行评比打分 (总分 30 分), 得分最高的是稀土高背景区 (4 号点) 的脐橙, 稀土高背景区与稀土低背景区脐橙分组计算平均分, 也是高稀土组的分值高。24 组中最高分: 22.14

分; 高稀土组平均分: 20.25 分; 低稀土组平均分: 19.69 分。

在采集的 24 组脐橙中, 每组随机取 3 个样, 以手持测糖计检测可溶性固形物, 计取 3 个样的平均值之后, 对 24 组平均值按果园土壤环境划分高、低稀土组, 分别计算高稀土组和低稀土组平均值, 结果高稀土组均值为 142.5 g/kg, 低稀土组均值为 135.2 g/kg。可见, 高稀土组脐橙可溶性固形物含量总体高于低稀土组, 所以, 高稀土组脐橙总体口感较好。

3.2.2 主要有机营养物质比较 检测脐橙果实有机营养物质总糖、总酸、维生素 C、粗纤维、类胡萝卜素、氨基酸等含量。取高、低稀土组不同地层最具代表性的 4 个点样品中同批次检测数据, 计算高、低稀土组脐橙有机营养物质平均值和糖、酸比值, 结果见表 4。

表 4 脐橙有机营养物质含量

Table 4 Contents of organic nutrients in navel oranges

有机营养物质	高稀土组						低稀土组					
	1	3	4	24	均值	糖酸比	11	12	13	16	均值	糖酸比
总糖 (以葡萄糖计) (g/kg)	111	97	112	111	107.75	20.92:1	108	110	110	88.4	104.1	20.29:1
总酸 (g/kg)	4.80	4.00	5.40	6.40	5.15		4.90	6.90	4.70	4.00	5.13	
粗纤维 (g/kg)	7.00	6.70	5.70	7.70	6.78		6.90	7.30	5.10	6.10	6.35	
类胡萝卜素 (mg/kg)	0.14	0.06	0.16	0.28	0.16		0.10	0.12	0.07	0.06	0.088	
18 种氨基酸总量 (g/kg)	8.50	5.90	6.80	6.20	6.85		6.50	7.00	7.20	6.30	6.75	
维生素 C (mg/kg)	-	-	-	-	-		594.6	660.2	696.2	742.5	673.38	

注: ①表中数据由江西省无公害农产品质量监督检验站完成检测; ②表中略去 18 个氨基酸各分量数据。

由表 4 可以看出, 高稀土组脐橙有机营养物质总糖、总酸、粗纤维、类胡萝卜素和氨基酸 (以总量计)

等各项指标均略高于低稀土组脐橙 (维生素 C 也是高稀土组略高, 但因同批次中检测样品不完整, 故高稀

土组维生素 C 未列入表中)。

由脐橙品质特征结果分析, 由于高稀土组脐橙各项有机营养物质含量较高, 所以高稀土组脐橙总体风味较足; 同时, 由于高稀土组脐橙可溶性固形物含量略高、糖酸比略高, 所以高稀土组脐橙总体较甜, 化渣度较好, 即总体口感较好。由此说明稀土元素对脐橙果实中有机营养物质的形成和提高是有促进作用的。

稀土能增强植物体内物质的代谢, 提高植物体内硝酸还原淀粉酶、抗坏血酸氧化酶、多酚氧化酶、固氮酶及土壤酶等活性, 促进植物对养分的吸收、转化和利用^[6-13]。在品种相同、树龄相似以及地理气候、管理水平大体相当条件下, 稀土高背景区脐橙有机营养物质比稀土低背景区脐橙有机营养物质含量较高, 应当是与稀土的上述作用分不开的。

3.3 轻、重稀土对脐橙品质的影响程度

稀土通过对土壤微生物数量、种群结构、多样性, 土壤生理类群微生物, 土壤微生物量, 土壤酶活性, 土壤生化过程, 土壤微生物碳, 土壤氮素形态转化和

有效性的影响以及对土壤中其他养分和离子的影响来影响土壤的性状, 从而影响植物的生长^[13-17]。

脐橙的根扎得比较深, 由于脐橙种植时撩壕很深, 施有机肥也埋得比较深, 所以根系一般分布在A、B层, 其主根则可深入到C层, 因此, 可以说A、B、C层土壤的稀土元素含量对脐橙的生长都有影响。因为脐橙的营养根主要在A层, 所以A层的影响起主要作用。尽管C、B、A层土壤稀土含量都很高, 但是, 就像其他微量元素一样, 稀土元素的全量不能作为判断对植物供给能力的指标, 而可溶态稀土元素则用来代表对植物的有效部分。这与前人的研究相一致^[18]。因此, 以下探讨轻、重稀土元素含量与有机营养物质的相关分析主要用A层土可溶态稀土数据。

以高稀土组 A 层可溶态稀土元素的轻稀土 (La、Ce、Pr、Nd、Sm) 总量 (LREE)、重稀土 (Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y) 总量 (HREE) 及稀土总量 (Σ REE) 为数据研究对象, 分析它们对脐橙有机营养物质 (总糖、总酸、粗纤维、类胡萝卜素、氨基酸) 的相关程度, 求得相应的相关系数见表 5。

表 5 轻、重稀土与脐橙有机营养物质的相关系数

Table 5 Correlation coefficients between light and heavy REE and organic nutrients of navel oranges

稀土项目	总糖	总酸	粗纤维	类胡萝卜素	氨基酸
LREE	0.636 3	0.861 4	-0.027 6	0.814 9	0.432 7
HREE	-0.779 4	-0.346 0	-0.549 6	-0.690 0	-0.352 0
Σ REE	0.459 2	0.802 0	-0.168 2	0.666 4	0.357 5

表 5 数据表明: 轻稀土元素含量对有机营养物质的总糖、总酸、类胡萝卜素、氨基酸 (总量) 相关程度很高, 由此说明轻稀土元素对有机营养物质的形成具有很大的影响 (即轻稀土元素含量高, 有机营养物质也相应较高); 但对粗纤维的相关程度很低。而重稀土元素含量对有机营养物质的相关程度非常低, 说明重稀土元素对有机营养物质的影响很小。

轻稀土元素对有机营养物质形成有较大的影响, 是否通过重稀土元素的间接作用呢? 因为在多元回归模型中, 各个自变量被假设处于相同的地位, 但实际问题中一个自变量可以直接影响因变量, 也可以通过其他自变量影响因变量, 而我们通常所求的相关系数包括了自变量对因变量的直接影响 (通常意义上的通径系数) 与通过其他自变量对因变量的间接影响, 为此我们在分析变量之间的相关关系时, 不仅要考虑变量间的相关系数, 更必须考虑自变量对因变量的直

接影响效应, 以使分析更加充分、更加完善, 对一般的多元回归模型可以建立如下的方程组来求解通径系数:

$$\begin{cases} p_{1y} + r_{12}p_{2y} + r_{13}p_{3y} + \cdots + r_{1n}p_{ny} = r_{1y} \\ r_{12}p_{1y} + p_{2y} + r_{23}p_{3y} + \cdots + r_{2n}p_{ny} = r_{2y} \\ \dots\dots\dots \\ r_{n1}p_{1y} + r_{n2}p_{2y} + r_{n3}p_{3y} + \cdots + p_{ny} = r_{ny} \end{cases}$$

其中, r_{ij} , p_{iy} , r_{iy} ($i=1,2,3,\cdots,n$, $j=1,2,3,\cdots,n$) 分别是第 i 个自变量与第 j 个自变量的相关系数、第 i 个自变量对因变量 y 的通径系数、第 i 个自变量对因变量 y 的相关系数。因此当知道了诸变量的相关系数以后, 即通过解方程组求得通径系数。为此通过通径分析法利用数学软件 Matlab 可求出轻、重稀土元素总量对有机营养物质的通径系数 (直接影响的系数) 见表 6。

表 6 轻、重稀土元素（总量）对有机营养成分的通路系数

Table 6 Path coefficients for light and heavy REE (gross) to components of organic nutrients

稀土项目	总糖	总酸	粗纤维	类胡萝卜素	氨基酸
LREE	0.212 1	0.281 0	-0.693 1	0.972 2	0.432 0
HREE	-0.725 0	-0.297 4	-0.720 9	-0.422 9	-0.243 9
ΣREE	0.250 0	0.625 0	0.500 0	-0.375 0	-0.062 5

表 6 通路系数进一步验证：脐橙有机营养物质形成与轻稀土的相关程度高，与重稀土的相关程度很低。这与以往学者对稀土微肥试验选用轻稀土做原料的相关研究是吻合的^[13,18-20]。在高稀土组数据求

证的基础上，又通过分析低稀土组数据得到相应的相关系数（表 7），再一次验证了轻稀土元素对脐橙有机营养物质的相关程度高，重稀土元素的相关程度低。

表 7 低稀土组轻、重稀土元素（总量）对有机营养成分相关系数

Table 7 Correlation coefficients between light and heavy REE in low REE group for components of organic nutrients

稀土项目	总糖	总酸	粗纤维	Vc	类胡萝卜素	氨基酸
LREE	0.630 8	0.771 6	0.321 9	0.243 9	0.509 4	0.408 0
HREE	-0.983 3	-0.913 1	0.024 7	-0.796 1	-0.513 6	-0.956 6
ΣREE	0.052 9	0.294 8	0.445 1	-0.309 8	0.265 5	-0.220 2

3.4 影响脐橙有机营养物质形成、提高的主要稀土元素

在求证轻、重稀土元素总量与脐橙有机营养物质相关性的基础上，分别以高、低稀土组数据为研究对

象，计算各稀土元素与脐橙有机营养物质的相关系数，表 8 为 6 项有机营养物质完整的低稀土组数据计算结果（高稀土组 Vc 检测数据不完整，但其他 5 项有机营养物质与低稀土组模式相似）。

表 8 各稀土元素含量与有机营养物质的的相关系数

Table 8 Correlation coefficients of each REE content and organic nutrients

稀土元素	总糖	总酸	粗纤维	Vc	类胡萝卜素	氨基酸
La	0.683 5	0.387 5	0.326 8	0.443 8	0.270 9	0.544 4
Ce	0.234 4	0.155 1	0.444 8	0.396 1	0.285 8	0.037 1
Pr	0.853 3	0.729 6	0.676 1	0.022 4	0.651 1	0.733 1
Nd	0.424 8	0.272 7	0.451 4	0.408 8	0.322 9	0.238 4
Sm	-0.495 1	-0.341 3	0.181 4	0.267 7	-0.014 9	-0.649 9
Eu	-0.884 9	-0.681 3	-0.208 9	0.202 2	-0.360 5	-0.949 2
Gd	-0.960 8	-0.756 0	-0.345 5	0.159 1	-0.466 0	-0.983 6
Tb	-0.979 7	-0.761 8	-0.396 8	0.091 0	-0.492 6	-0.973 8
Dy	-0.981 7	-0.759 4	-0.418 5	0.059 1	-0.502 0	-0.962 3
Ho	-0.983 1	-0.764 0	-0.429 8	0.060 1	-0.510 9	-0.961 0
Er	-0.979 0	-0.751 2	-0.403 4	0.052 3	-0.489 0	-0.961 9
Tm	-0.954 6	-0.687 2	-0.309 7	-0.014 5	-0.400 9	-0.945 3
Yb	-0.940 8	-0.659 6	-0.264 3	-0.032 0	-0.361 0	-0.938 6
Lu	-0.937 0	-0.651 9	-0.253 2	-0.038 6	-0.350 7	-0.935 9
Y	-0.984 0	-0.774 1	-0.472 6	0.050 1	-0.540 5	-0.947 8

表8数据表明, 自然土壤稀土元素中与脐橙有机营养物质相关程度高、作用大的稀土元素主要是Pr、La、Nd、Ce, 其他稀土元素相关程度低, 亦即起作用较小。这与以往一些学者稀土微肥的农用试验相关文献反映的结果相吻合^[6,13,18-20], 表明脐橙植物体对自然土壤中稀土元素的选择与人工添加稀土微肥使用轻稀土元素的选择是一致的。

在3批次检测数据中, 分别计算A层可溶态稀土元素含量与脐橙有机营养物质含量的相关系数、途径系数, 均具有相似的特征。

4 结论

(1) 脐橙果肉中稀土累积量非常低, 一般果肉比树根低3~4个数量级, 果肉中稀土氧化物(REO)含量最高在0.11 mg/kg以内。

(2) 自然土壤环境中稀土含量较高有利于脐橙有机营养物质的形成、提高。

(3) 稀土元素分组中, 主要是轻稀土与脐橙品质相关程度高, 重稀土元素相关程度低。

(4) 自然土壤15种稀土元素中, 与脐橙品质相关程度最高(作用最大)的稀土元素是Pr、La、Nd、Ce, 其他稀土元素相关程度低, 亦即起作用较小。

参考文献:

- [1] 张永忠, 吕少伟, 袁存堤. 江西信丰脐橙农业地球化学特征探讨. 资源调查与环境, 2004, 25(1): 31-38
- [2] 吴香尧, 童纯菡, 李志扬. 四川眉山脐橙果树各器官及其土壤中稀土元素分布特征研究. 成都理工学院学报, 2002, 29(3): 346-349
- [3] 谢振东, 方宣忠, 郑文. 江西信丰县优质脐橙果和叶中稀土元素分布特征研究. 中国地质, 2006, 33(6): 1 418-1 423
- [4] 赵伦山, 张本仁. 地球化学. 北京: 地质出版社, 1988: 33-35
- [5] 朱维晃, 杨元根, 毕华, 刘强. 土壤中稀土元素地球化学研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(3): 259-264
- [6] 郑子樵, 李红英. 稀土功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2003: 467-533
- [7] 褚海燕, 朱建国, 谢祖彬, 李振高, 曹志洪. 稀土元素镧对红壤脲酶、酸性磷酸酶活性的影响. 农业环境保护, 2000, 19(4): 193-195
- [8] 褚海燕, 朱建国, 谢祖彬, 李振高, 曹志洪. 镧对红壤转化酶、过氧化氢酶和脱氢酶活性的影响. 中国环境科学, 2001, 21(1): 77-80
- [9] 鲁鹏, 刘定芳, 马梅, 王子健. 外源稀土微肥对土壤氮磷养分的影响. 环境科学学报, 1999, 19(5): 532-535
- [10] 褚海燕, 朱建国, 谢祖彬, 李振高, 曹志洪. 镧对红壤硝化、磷转化和酚分解作用的影响. 中国稀土学报, 2001, 19(4): 366-369
- [11] Germund T. Rare earth elements in soil and plant systems – A review. Plant and Soil, 2004, 267: 191-206
- [12] Ding SM, Liang T, Zhang ZL, Sun Q. Effect of rare earths on fractionation and transformation of soil available nitrogen. Journal of Rare Earths, 2003, 21(5): 583-586
- [13] 丁士明, 梁涛, 张自立, 孙琴. 稀土对土壤的生态效应研究进展. 土壤, 2004, 36(2): 157-163
- [14] 马瑞霞, 王文华, 王子健. 稀土元素对土壤微生物生物量的影响. 北京: 第一届中荷稀土元素环境行为和生态毒理研讨会, 1995: 51
- [15] 杨元根, 刘丛强, 袁可能, 何振立. 稀土对红壤微生物碳的影响. 中国稀土学报, 1999, 17(3): 288-292
- [16] 褚海燕, 李振高, 谢祖彬, 朱建国. 稀土元素镧对红壤微生物区系的影响. 环境科学, 2000, 21(6): 28-31
- [17] 刘定芳, 王子健. 施加外源稀土元素对土壤中氮形态转化和有效性的影响. 应用生态学报, 2001, 12(4): 545-548
- [18] 郭伯生, 竺伟民, 熊炳昆, 纪支晶, 刘铮, 吴兆明. 农业中的稀土. 北京: 中国农业出版社, 1988: 8-20, 45-61
- [19] 张建立, 范天文, 薛发祥, 彭章建. 稀土肥料对紫花苜蓿产草量影响的研究. 草业与畜牧, 2006(9): 17-19
- [20] 周丽, 周青, 刘苏静. 稀土农用的经济效益和环境生态效应. 中国土壤与肥料, 2007(4): 22-25

Correlation Analysis Between Navel Orange Quality and REE in Natural Soil

WANG Zhen-li¹, DENG Tong-de¹, HU Zheng-yi², XU Ming¹, HU Kan-dong¹, XING Qing-ming³

(1 *Jiang Xi College of Applied Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China;*

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 Gannan Geologic Survey Team, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract: 24 groups of samples of rocks, soils and plants were collected in the orchards of navel oranges grown in different geological circumstances with high and low REE-background areas in South Jiangxi Province. The contents of 15 kinds of rare earth elements in the rocks, soils, and navel orange plants were determined with the method of ICP-MS. The organic nutrients including the total sugar, total acid, crude fiber, Vitamin C, carotenoid and amino acid etc of the navel orange fruits were measured. The correlations between REE contents in soils, navel orange plants and the contents of organic nutrients of navel oranges were studied. The results showed that the contents of REE of navel oranges in high REE-background areas were very low, but the contents of organic nutrients were a bit higher than low REE-background areas, which indicated that REE are beneficial to form and increase organic nutrients of navel orange. The correlation analysis and path analysis showed that Pr, La, Nd, Ce of light-REE correlated maximally with organic nutrients of navel orange.

Key words: Rare earth elements (REE), Rock and soil, Quality of navel orange, Correlation