

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第3期

Vol.36 No.3

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

重庆市 PM_{2.5} 浓度空间分异模拟及影响因子 吴健生, 廖星, 彭建, 黄秀兰 (759)

2012 ~ 2013 年间北京市 PM_{2.5} 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 陈圆圆, 周健楠, 梁云平 (768)

南京地区大气 PM_{1.1} 中 OC、EC 特征及来源解析 姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 芮茂凌, 石磊, 曾钢, 郭子研 (774)

太原市大气 PM_{2.5} 中碳质组成及变化特征 张桂香, 闫雨龙, 郭利利, 何秋生, 陈来国 (780)

朔州市市区 PM_{2.5} 中元素碳、有机碳的分布特征 刘凤娟, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 刘效峰, 李丽娟, 刘欣 (787)

中国 2013 年 1 月 PM_{2.5} 重污染过程卫星反演研究 薛文博, 武卫玲, 付飞, 王金南, 韩宝平, 雷宇 (794)

高空偏北风背景下北京地区高污染形成的环境气象机制研究 廖晓农, 孙兆彬, 唐宜西, 蒲维维, 李梓铭, 卢冰 (801)

重庆缙云山降水中不同形态汞的含量及其沉降量 覃蔡清, 王永敏, 彭玉龙, 王定勇 (809)

海南五指山大气气态总汞含量变化特征 雷育涛, 刘明, 陈来国, 谢东海, 林道征, 赵明江, 张毅强, 孙家仁 (817)

树叶烟尘中的有机碳和元素碳 陈惠雨, 刘刚, 徐慧, 李久海, 吴丹 (824)

介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析 姜理英, 曹书岭, 朱润晔, 陈建孟, 苏飞 (831)

长江口及浙江近岸海域表层沉积物中多环芳烃分布、来源与风险评价 母清林, 方杰, 邵君波, 张庆红, 王晓华, 黄备 (839)

河流沉积物对典型 PPCPs 的吸附特性及其影响因素 王凯, 李侃竹, 周亦圆, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (847)

岩溶地下河表层沉积物多环芳烃的污染及生态风险研究 蓝家程, 孙玉川, 师阳, 梁作兵 (855)

岩溶地下河系统多介质中多环芳烃污染特征及来源解析 卢丽, 王喆, 裴建国 (862)

两江交汇处水体溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征: 以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江为例 闫金龙, 江韬, 高洁, 魏世强, 卢松, 刘江 (869)

三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征 王齐磊, 江韬, 赵铮, 木志坚, 魏世强, 闫金龙, 梁俭 (879)

夏、冬季降水中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析 梁俭, 江韬, 魏世强, 卢松, 闫金龙, 王齐磊, 高洁 (888)

南水北调丹江口水库原水有机物分子组成规律及其强化混凝处理的效能对比 程拓, 徐斌, 朱贺振, 夏圣骥, 楚文海, 胡广新 (898)

夏季大辽河口区水体反硝化及其影响因素 杨丽标, 雷坤, 孟伟 (905)

太湖入湖河流溶解性有机碳来源及碳水化合物生物可利用性 叶琳琳, 吴晓东, 孔繁翔, 刘波, 闫德智 (914)

汉丰湖夏季浮游植物群落与环境因子的典范对应分析 王宇飞, 赵秀兰, 何丙辉, 黄琪 (922)

三峡蓄水期间汉丰湖消落区营养状态时间变化 黄祺, 何丙辉, 赵秀兰, 王宇飞 (928)

太湖水华期营养盐空间分异特征与赋存量估算 金颖薇, 朱广伟, 许海, 朱梦圆 (936)

贝江浮游藻类群落特征及富营养化风险分析 苟婷, 马千里, 许振成, 王丽, 李杰, 赵学敏 (946)

物理和摇蚊幼虫组合扰动对内源磷再生和形态转化的协同作用 史晓丹, 李大鹏, 王忍, 黄勇 (955)

磷限制下光照和温度对水华鱼腥藻生长动力学的影响 殷志坤, 李哲, 王胜, 郭劲松, 肖艳, 刘静, 张萍 (963)

矿物基多孔颗粒材料净化石英纯化废水研究 王恩文, 雷绍民, 张世春, 黄腾 (969)

PAA 改性纳米铁强化还原降解水中亚甲基蓝 和婧, 王向宇, 王培, 刘坤乾 (980)

微球负载双核锰配合物作为新型非均相 CWPO 催化剂对活性蓝 P-3R 的脱色应用 宋敏, 张琳萍, 钟毅, 徐红, 毛志平 (989)

生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究 汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 施瑛, 郑冠宇, 周立祥 (995)

污泥厌氧产酸发酵液作碳源强化污水脱氮除磷中试研究 罗哲, 周光杰, 刘宏波, 聂新宇, 陈宇, 翟丽琴, 刘和 (1000)

高含固污泥水热预处理中碳、氮、磷、硫转化规律 卓杨, 韩芸, 程瑶, 彭党聪, 李玉友 (1006)

MBR 与 SMBR 脱氮除磷特性及膜污染控制 郭小马, 赵焱, 王开演, 赵阳国 (1013)

基质 COD 浓度对单室微生物电解池产甲烷的影响 滕文凯, 刘广立, 骆海萍, 张仁铎, 符诗雨 (1021)

天然沸石中离子交换平衡的离子特异性研究 何云华, 李航, 刘新敏, 熊海灵 (1027)

开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价 李一蒙, 马建华, 刘德新, 孙艳丽, 陈彦芳 (1037)

不同种植模式对土壤团聚体及有机碳组分的影响 邱晓蕾, 宗良纲, 刘一凡, 杜霞飞, 罗敏, 汪润池 (1045)

种植花椒对喀斯特石漠化地区土壤有机碳矿化及活性有机碳的影响 张文娟, 廖洪凯, 龙健, 李娟, 刘云飞 (1053)

江西铜矿及冶炼厂周边土壤和农作物稀土元素含量与评价 金姝兰, 黄益宗, 王斐, 徐峰, 王小玲, 高柱, 胡莹, 乔敏, 李季, 向猛 (1060)

镉与 S-异丙甲草胺对斜生栅藻的联合毒性作用 章小强, 胡晓娜, 陈彩东, 刘惠君 (1069)

高寒灌丛退化演替过程对生态系统呼吸温度敏感性的影响 李东, 罗旭鹏, 曹广民, 吴琴, 胡启武, 卓玛措, 李惠梅 (1075)

黄土高原纸坊沟流域不同植物叶片及枯落物的生态化学计量学特征研究 李鑫, 曾全超, 安韶山, 董扬红, 李娅芸 (1084)

单斜相纳米氧化钴基低温 SCR 催化剂脱硝机制研究 叶飞, 刘荣, 管昊, 贡湘君, 季凌晨 (1092)

不同有机物料中的磷形态特征研究 邓佳, 胡梦坤, 赵秀兰, 倪九派, 谢德体 (1098)

北京电动出租车与燃油出租车生命周期环境影响比较研究 施晓清, 孙赵鑫, 李笑诺, 李金香, 杨建新 (1105)

燃煤电厂排放细颗粒物的水溶性无机离子特征综述 段雷, 马子轸, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥 (1117)

菌根真菌金属耐性机制研究进展 陈保冬, 孙玉青, 张莘, 伍松林 (1123)

亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物特性研究进展 沈李东 (1133)

《环境科学》征订启事 (830) 《环境科学》征稿简则 (846) 信息 (838, 861, 913, 935)

江西铜矿及冶炼厂周边土壤和农作物稀土元素含量与评价

金姝兰¹, 黄益宗^{2*}, 王斐³, 徐峰³, 王小玲⁴, 高柱⁴, 胡莹³, 乔敏³, 李季³, 向猛³

(1. 上饶师范学院历史地理与旅游学院, 上饶 334000; 2. 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191; 3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 4. 江西省科学院生物资源研究所, 南昌 330096)

摘要: 研究江西省铜矿开采和冶炼对周边农田土壤、农作物稀土元素含量的影响。结果表明, 铜矿开采和冶炼可提高土壤及农作物稀土元素的含量。德兴银山铅锌铜矿和贵溪冶炼厂周边农田土壤中总稀土元素含量范围分别为 112.42 ~ 397.02 mg·kg⁻¹ 和 48.81 ~ 250.06 mg·kg⁻¹, 总稀土元素平均值分别为 254.84 mg·kg⁻¹ 和 144.21 mg·kg⁻¹, 分别是江西省背景值的 1.21 倍和 0.68 倍, 全国背景值的 1.36 倍和 0.77 倍, 对照样点的 3.59 倍和 2.03 倍。贵溪冶炼厂周边 10 种农作物样品中总稀土元素含量范围为 0.35 ~ 2.87 mg·kg⁻¹, 作物叶子中的稀土元素含量高于茎和块根。番茄、空心菜叶和萝卜叶中总稀土元素含量分别为 2.87、1.58 和 0.80 mg·kg⁻¹, 均超过我国蔬菜和水果卫生标准的总稀土元素含量限值(0.70 mg·kg⁻¹)。矿区居民终身摄入稀土元素的总量为 17.72 μg·(kg·d)⁻¹, 低于安全剂量和临界值, 对人体还不构成健康风险。研究结果说明在江西进行铜矿开采和冶炼时必须重视稀土元素对周边环境的影响。

关键词: 铜矿; 开采; 冶炼; 稀土元素; 土壤; 农作物; 健康风险

中图分类号: X53; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)03-1060-09 DOI: 10.13227/j. hjkx. 2015. 03. 040

Rare Earth Elements Content in Farmland Soils and Crops of the Surrounding Copper Mining and Smelting Plant in Jiangxi Province and Evaluation of Its Ecological Risk

JIN Shu-lan¹, HUANG Yi-zong^{2*}, WANG Fei³, XU Feng³, WANG Xiao-ling⁴, GAO Zhu⁴, HU Ying³, QIAO Min³, LI Ji³, XIANG Meng³

(1. School of History Geography and Tourism, Shangrao Normal University, Shangrao 334000, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 4. Institute of Biological Resources, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China)

Abstract: Rare earth elements content in farmland soils and crops of the surrounding copper mining and smelting plant in Jiangxi province was studied. The results showed that copper mining and smelting could increase the content of rare earth elements in soils and crops. Rare earth elements content in farmland soils of the surrounding Yinshan Lead Zinc Copper Mine and Guixi Smelting Plant varied from 112.42 to 397.02 mg·kg⁻¹ and 48.81 to 250.06 mg·kg⁻¹, and the average content was 254.84 mg·kg⁻¹ and 144.21 mg·kg⁻¹, respectively. The average contents of rare earth elements in soils in these two areas were 1.21 times and 0.68 times of the background value in Jiangxi province, 1.36 times and 0.77 times of the domestic background value, 3.59 times and 2.03 times of the control samples, respectively. Rare earth elements content in 10 crops of the surrounding Guixi Smelting Plant varied from 0.35 to 2.87 mg·kg⁻¹. The contents of rare earth elements in the leaves of crops were higher than those in stem and root. The contents of rare earth elements in Tomato, lettuce leaves and radish leaves were respectively 2.87 mg·kg⁻¹, 1.58 mg·kg⁻¹ and 0.80 mg·kg⁻¹, which were well above the hygienic standard limit of rare earth elements in vegetables and fruits (0.70 mg·kg⁻¹). According to the health risk assessment method recommended by America Environmental Protection Bureau (USEPA), we found that the residents' lifelong average daily intake of rare earth elements was 17.72 mg·(kg·d)⁻¹, lower than the critical value of rare earth elements damage to human health. The results suggested that people must pay attention to the impact of rare earth elements on the surrounding environment when they mine and smelt copper ore in Jiangxi.

Key words: copper ore; mining; smelting; rare earth elements; soil; crops; health risk

收稿日期: 2014-09-02; 修订日期: 2014-10-31

基金项目: 江西省科技计划项目(20142BAB203026); 中国科学院院地合作项目; 江西省科学院省级重点实验室开放基金项目(2012-KLB-1, 2013-KLB-08)

作者简介: 金姝兰(1966~), 女, 副教授, 主要研究方向为环境地理学, E-mail: js1809@163.com

* 通讯联系人, E-mail: hyz@rcees.ac.cn

稀土元素广泛存在于岩石圈、生物圈、水圈甚至大气圈中,并在不同的地球化学环境下通过沉淀与溶解、吸附与解吸、氧化与还原、配合作用、生物富集等多种途径进行迁移和转化,形成不同的分布状况和分布模式,因而作为一种地球化学指示剂在生物、地球等领域研究中得到广泛的重视和应用^[1-5]. 稀土产品在农业领域中的广泛使用已有 40 多年的历史. 稀土不是农作物的营养元素,低浓度的稀土能促进农作物生长,但是高浓度时则会抑制或毒害农作物,并通过食物链途径进入人体从而影响人体健康. 稀土资源开发和应用过程对生物和环境的影响受到人们的关注^[6]. 国内外不少学者对稀土矿产开采导致稀土元素对周边环境的影响进行过系统的研究. 研究证实包头表层土壤中稀土元素呈现局部富集或污染,工业区附近已达到中度-重度污染水平^[7]. 但是其它矿藏开采和冶炼过程中导致稀土元素对周边环境的影响的研究却非常少见^[8-10].

江西省是中国最大的铜矿开采、冶炼和加工基地,有世界著名的德兴铜矿、银山铅锌铜矿等. 其中,银山铅锌铜矿位于江西省德兴市市区内(东经 117°34′37.18″~117°35′00″,北纬 28°57′58″~28°58′21″),矿区沿东北-西南方向分布,东西宽 2.8 km,南北长 3.4 km,占地面积 9.52 km². 该矿开采历史悠久,从唐朝起就有开采的文字记载. 新中国成立后到现在该矿区还在不断地开采之中. 江西省

贵溪冶炼厂更是世界三大铜矿冶炼厂之一. 该厂位于江西省贵溪市,西起 117°12′25.40″E,东至 117°14′23.9″E,北起 28°20′30.69″N,南至 28°19′38.52″N,是中国品种最齐全、最大的阴极铜生产铜加工基地,单厂年产铜为 120 万 t,位居世界第一. 江西省土壤、岩石中稀土元素含量丰富,铜矿区在成矿过程中往往使稀土元素富集. 江西省铜矿的开采和冶炼过程导致稀土元素对周边土壤和水体环境的影响还未见报道. 本文在江西省德兴市银山铅锌铜矿区周边和贵溪冶炼厂周边进行土壤和植物样品采集,研究稀土元素在土壤和植物中的富集特征以及稀土元素对人体健康的影响,以期为人们了解铜矿开采和冶炼过程稀土元素的污染状况、降低稀土元素对环境的影响提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集与测定

在江西德兴银山铅锌铜矿区周边的农田中采集 0~20 cm 的土壤样品 11 个(图 1),另外在离矿区较远的地方(117°03′22.4″E,28°19′39.1″N)采集 1 个土壤对照样品. 每个土壤样品采集 500 g,由 5~8 个蛇形取样的子样品混合而成,在采集样品的同时,记录样品的地理位置、经纬度、海拔高度等信息. 所采集的样品经风干,磨细过 200 目筛后储存于聚乙烯自封袋中,以备待用.

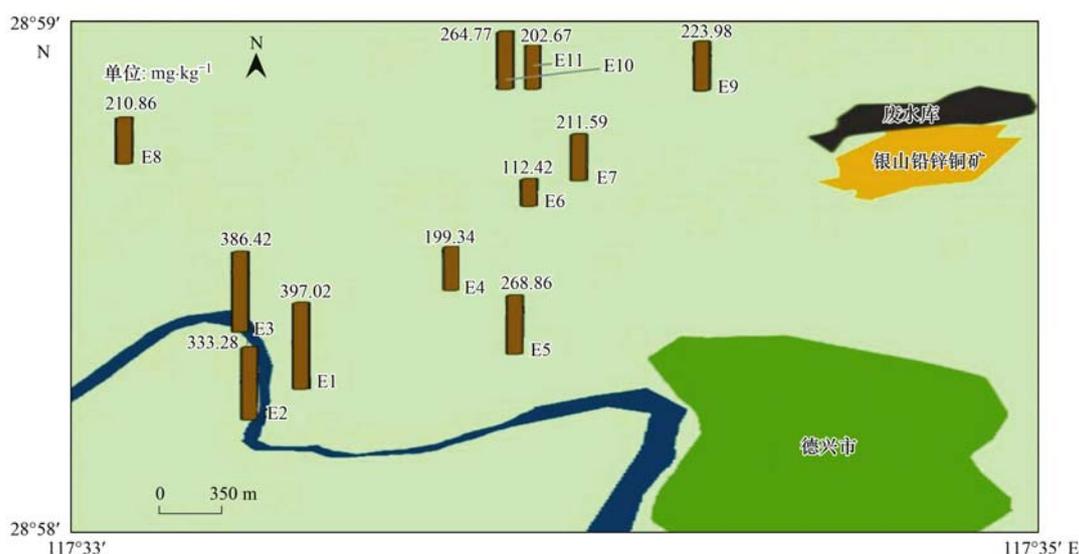


图 1 江西德兴银山铅锌铜矿区周边土壤采样点分布及总稀土元素含量

Fig. 1 Soil sampling sites and the total concentration of rare earth elements in soils around Yinshan Lead Zinc Copper Mine

根据贵溪冶炼厂的布局及内部结构与当地的地形、气候、河流等地理环境特点,选择冶炼厂西南面的柏里村为研究区域,采集农田耕层土

壤(0~20 cm)样品 12 个(图 2). 采集方法同上. 另外,还采集本区域的主要农作物水稻(*Oryza sativa*)、空心菜(*Herba ipomoeae*)

aquaticae)、萝卜 (*Raphanus sativus* var.)、番茄 (*Fructus lycopersici esculenti*)、茄子 (*Fructus solani melongenae*)、南瓜 (*Cucurbita moschata*)、玉米 (*Zea mays* L.)、花生 (*Arachis hypogaea*) 等植物样品. 农作物样品的采集与制作方法: 在研究区域的不同地块随机采集各种农作物样品 5 ~ 8

株, 经自来水冲洗其表面黏附的泥土后再用去离子水洗净, 然后用吸水纸吸干其表面水分. 将空心菜茎叶分开, 萝卜块根与叶子分开, 稻谷、花生去壳, 从玉米棒上剥下玉米粒, 放进 80℃ 的烘箱中烘干至恒重. 采用不锈钢粉碎机粉碎植物样品, 并储存于聚乙烯塑封袋中备用.



图 2 江西贵溪冶炼厂周边土壤和农作物采样点分布示意

Fig. 2 Soil and crop sampling sites around Guixi Smelting Plant

土壤基本理化性质的测定参考文献 [11] 的方法. 其中, 土壤 pH 值的测定方法为电位法, 水土比为 2.5:1, 放摇床振荡摇匀, 静置过夜后用 pH 计测定; 土壤有机质的测定采用低温外热重铬酸钾氧化-比色法; 土壤阳离子交换量 (CEC) 采用乙酸铵法; 土壤碳氮硫元素的全量利用元素分析仪 (Vario EL III, Elementar company, Germany) 进行测定; 土壤稀土元素总含量采用王水-高氯酸消解法, 用消解炉控温程序 (首先加热至 90℃, 保持 30 min, 然后将温度升至 120℃ 消解 4 h, 再将温度升至 140℃ 消解 8 h) 进行消解, 消解液中的稀土含量用 ICP-OES 和 ICP-MS 进行测定, 用国家物质标准中心提供的土壤样品 (GBW07043) 进行质量控制. 德兴银山铅锌铜矿和贵溪冶炼厂周边地区土壤样品稀土元素平均回收率分别为 94.73%、106.85%.

植物样品用微波消解方法, 具体步骤: 称取 0.2000 g 样品置于 50 mL 离心管中, 每个样品做 3 个平行, 用瓶口分液器在装有植物样品的离心管中加 5 mL HNO₃ 浸泡过夜, 放入微波炉中 (MARS5, CEM Microwave Technology Ltd, USA) 进行消解, 具体消解程序: 120℃ 预热 5 min, 160℃ 消解 15 min.

用国家物质标准中心提供的茶叶样品 (GBW10016) 进行质量控制, 采用 ICP-MS 对消解液进行稀土元素浓度测定. 植物样品稀土元素平均回收率为 106.16%.

土壤和植物样品中测定的稀土元素包括镧 (La)、钇 (Y)、铈 (Ce)、钕 (Nd)、镨 (Pr)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb)、镱 (Lu) 等 15 种元素.

1.2 稀土元素对人体健康风险的评价

参照美国环保署 (USEPA) 推荐的健康风险方法 [12], 评价人体通过农作物摄入稀土元素可能产生的健康风险, 计算模型为:

$$ADI = \frac{C \times GW \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

式中, ADI 为终生平均每天的污染物摄入量 [$\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$], C 为农作物可食部分中稀土元素的含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), GW 为每日农作物摄入量 ($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$), EF 为暴露频率 ($\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$), ED 为暴露周期, 一般采用 70 a, BW 为人体重量 (60 kg), AT 为终生时间 ($365 \times 70 \text{ a}$) [13].

1.3 数据分析

采用 ArcGIS 10.0 软件绘制采样点和土壤稀土浓度分布图. 测定数据利用 SPSS 19.0 和 Excel 2007 进行统计分析, 采用单因素方差 (ANOVA) 法和 Duncan 检验方法进行显著性分析; 相关性用 Pearson 相关系数表示 ($P < 0.05$).

2 结果与分析

2.1 德兴银山铅锌铜矿周边土壤基本理化性质及稀土元素含量

德兴银山铅锌铜矿周边土壤 pH 值的变化范围 4.67 ~ 7.30, 平均值为 5.72, 除 E9 外, 土壤样品均呈酸性. 土壤中阳离子交换量 (CEC) 的变化范围

是 5.65 ~ 17.15 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值 10.61 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$. 土壤有机质 (SOM) 含量变化范围 20.39 ~ 58.44 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 38.77 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 总氮 (TN) 在 0.26 ~ 3.16 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围之内, 平均为 1.80 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 总碳 (TC) 在 3.18 ~ 29.06 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 17.70 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 总硫 (TS) 在 0.29 ~ 0.61 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 平均为 0.50 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 经测定 11 个土壤样品稀土元素含量见图 1 和表 1. 土壤稀土元素总含量值范围: 112.42 ~ 397.02 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 样点 E1 稀土元素含量最高为 397.02 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, E6 样点最低为 112.42 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 254.84 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 高于江西省土壤稀土元素含量背景值 (211.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、全国背景值 (187.60 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[14] 和对照采样点.

表 1 德兴银山铅锌铜矿周边土壤 15 种稀土元素含量¹⁾/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 1 Concentrations of 15 rare earth elements in soils around Yinshan Lead Zinc Copper Mine/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

元素	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
Y	23.60 ^e	21.26 ^{de}	21.28 ^{de}	15.75 ^{bc}	21.36 ^{de}	9.06 ^a	12.71 ^{ab}	17.15 ^{bcd}	17.53 ^{bcd}	20.88 ^{cde}	21.26 ^{de}
La	48.20 ^d	42.01 ^d	46.37 ^d	16.30 ^{ab}	28.54 ^c	10.11 ^a	22.22 ^{bc}	25.82 ^{bc}	26.03 ^{bc}	29.13 ^c	42.01 ^{bc}
Ce	123.14 ^d	100.69 ^{cd}	114.00 ^d	58.18 ^{ab}	79.58 ^{bc}	33.79 ^a	61.02 ^b	59.30 ^{ab}	64.41 ^b	74.24 ^b	100.69 ^{ab}
Pr	38.19 ^f	30.72 ^e	37.26 ^{ef}	15.40 ^{bcd}	22.85 ^d	4.36 ^a	15.93 ^{bcd}	13.67 ^{bc}	17.29 ^{bcd}	20.87 ^{cd}	30.72 ^b
Nd	133.24 ^e	109.13 ^{cde}	118.32 ^{ed}	71.07 ^{abc}	86.03 ^{bc}	50.15 ^a	79.52 ^{abc}	69.29 ^{abc}	82.47 ^{bc}	91.98 ^{bcd}	109.13 ^{abc}
Sm	9.78 ^e	8.40 ^{cde}	9.07 ^{de}	6.18 ^{abc}	8.52 ^{de}	4.03 ^a	5.80 ^{ab}	7.53 ^{bcde}	7.45 ^{bcd}	7.60 ^{bcde}	8.40 ^{abc}
Eu	1.63 ^{bcde}	1.28 ^{abc}	1.34 ^{bcd}	1.32 ^{abcd}	1.84 ^c	0.94 ^a	1.25 ^{ab}	1.71 ^{cd}	1.66 ^{bcde}	1.69 ^{cde}	1.28 ^{bcd}
Gd	8.08 ^{ef}	8.14 ^{ef}	9.10 ^g	6.57 ^{cd}	8.94 ^{fg}	4.41 ^b	5.91 ^c	7.48 ^{de}	2.61 ^a	8.11 ^{ef}	8.14 ^c
Tb	0.99 ^d	0.88 ^{cd}	0.90 ^{cd}	0.70 ^{abc}	0.95 ^d	0.50 ^a	0.66 ^{ab}	0.79 ^{bcd}	0.83 ^{bcd}	0.89 ^{cd}	0.88 ^{bc}
Dy	4.84 ^f	5.17 ^{fg}	5.36 ^g	4.14 ^d	5.42 ^g	2.71 ^b	3.45 ^c	4.22 ^{de}	0.94 ^a	4.68 ^{ef}	5.17 ^c
Ho	0.83 ^d	0.75 ^{cd}	0.74 ^{cd}	0.57 ^{bc}	0.78 ^{cd}	0.35 ^a	0.50 ^{ab}	0.64 ^{bcd}	0.68 ^{bcd}	0.77 ^{cd}	0.75 ^{bc}
Er	2.24 ^e	2.51 ^f	2.51 ^f	1.84 ^d	2.32 ^{ef}	1.11 ^b	1.45 ^c	1.86 ^d	0.44 ^a	2.14 ^e	2.51 ^c
Tm	0.26 ^e	0.27 ^e	0.24 ^{de}	0.15 ^{bc}	0.21 ^{cde}	0.08 ^a	0.13 ^{ab}	0.17 ^{bc}	0.19 ^{cd}	0.22 ^{cde}	0.27 ^{bc}
Yb	1.75 ^{ef}	1.81 ^f	1.64 ^{def}	1.03 ^{abc}	1.34 ^{cd}	0.70 ^a	0.90 ^{ab}	1.09 ^{bc}	1.29 ^{cd}	1.39 ^{cde}	1.81 ^{bc}
Lu	0.26 ^d	0.27 ^d	0.25 ^d	0.15 ^{abc}	0.19 ^c	0.12 ^a	0.14 ^{ab}	0.15 ^{abc}	0.18 ^{bc}	0.19 ^c	0.27 ^{abc}
\sum REE	397.02 ^d	333.30 ^{cd}	368.42 ^d	199.34 ^b	268.95 ^{bc}	122.42 ^a	211.59 ^b	210.85 ^b	223.99 ^b	264.77 ^{bc}	333.29 ^b

1) 数据为平均值 ($n = 3$), 同行不同字母表示差异性显著 ($P < 0.05$)

2.2 贵溪冶炼厂周边土壤基本理化性质及稀土元素含量

冶炼厂采样区土壤的理化性质如表 2 所示. 经测定, 12 个土壤样点的其稀土元素总含量见图 2 和表 3. D2 样点的稀土元素含量最高, 为 250.06 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, D4 稀土含量最低为 48.81 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 对照样点土壤稀土含量为 71.03 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 12 个土壤样点稀土元素平均含量为 144.21 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分别是江西省土壤稀土元素含量背景值和全国背景值的 0.68 倍和 0.77 倍, 是对照样点的 2.03 倍.

用球粒陨石稀土元素的平均值去除冶炼厂、银山铅锌铜矿土壤相应稀土元素的值, 得到该两地土壤稀土元素球粒陨石标准化值见图 3. 从中可知, 这两个地点采集土壤的稀土元素丰度系数曲线形态完

全相同, 说明二者的配分模式、稀土来源相同, 均受铜矿开采、冶炼的影响.

2.3 农作物中稀土元素含量及健康风险评价

本研究仅在贵溪冶炼厂周边采集植物样品, 因此只讨论冶炼厂周边农作物的稀土元素含量情况 (表 4). 农作物稀土含量变化范围为: 0.35 ~ 2.87 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 0.90 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 稻米、玉米、花生仁、萝卜、空心菜茎、茄子和南瓜中的稀土元素含量分别为 1.05、0.35、0.35、0.36、0.65、0.42 和 0.53 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均低于我国 2005 年颁布的食品中污染物限量标准 (GB 2762-2005) 中规定的粮食作物 (2.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、花生仁 (0.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)、蔬菜 (0.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 稀土限量. 番茄、空心菜叶、萝卜叶中的稀土元素含量分别为 2.87、1.58 和 0.80

表 2 冶炼厂周边土壤样品的基本理化性质¹⁾

Table 2 Basic physicochemical properties of the tested soils around Guixi Smelting Plant

样点	SOM /g·kg ⁻¹	pH 值	TN /g·kg ⁻¹	TC /g·kg ⁻¹	TS /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹
D1	20.83 ^a	3.96 ^a	1.46 ^{ef}	16.12 ^f	0.51 ^e	5.70 ^a
D2	24.96 ^{ab}	3.95 ^a	1.64 ^g	15.43 ^f	0.73 ^f	6.89 ^b
D3	47.03 ^{cd}	4.59 ^c	1.39 ^{de}	14.22 ^d	0.32 ^{ab}	9.35 ^d
D4	22.37 ^a	6.08 ^h	0.94 ^b	8.82 ^b	0.39 ^{abcd}	4.65 ^a
D5	35.76 ^{bc}	5.03 ^e	1.46 ^{ef}	14.26 ^d	0.43 ^d	7.55 ^c
D6	47.02 ^{cd}	5.68 ^g	1.52 ^f	15.3 ^f	0.30 ^a	6.25 ^b
D7	53.08 ^d	4.25 ^b	1.61 ^g	15.98 ^f	0.39 ^{abcd}	8.00 ^c
D8	49.73 ^d	4.94 ^d	0.75 ^a	6.56 ^a	0.33 ^{abc}	6.55 ^b
D9	37.11 ^c	4.55 ^c	1.23 ^c	13.55 ^{ede}	0.40 ^{bcd}	7.50 ^c
D10	35.38 ^{bc}	4.96 ^d	1.40 ^{de}	12.77 ^{cd}	0.33 ^{abc}	7.45 ^c
D11	46.59 ^{cd}	5.04 ^e	1.40 ^{de}	13.72 ^{ed}	0.41 ^{cd}	6.85 ^b
D12	36.95 ^c	5.29 ^e	1.33 ^d	12.67 ^c	0.38 ^{abcd}	6.95 ^b

1) 数据为平均值(n=3), 同列不同字母表示差异性显著(P<0.05)

表 3 贵溪冶炼厂周边土壤 15 种稀土元素含量¹⁾/mg·kg⁻¹

Table 3 Concentrations of 15 rare earth elements in soils around Guixi Smelting Plant/mg·kg⁻¹

元素	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12
Y	7.61 ^d	10.41 ^e	7.64 ^d	2.84 ^a	5.41 ^{bc}	5.87 ^c	5.05 ^{bc}	4.72 ^{bc}	5.78 ^{bc}	4.78 ^{bc}	4.75 ^{bc}	4.21 ^{ab}
La	25.67 ^e	33.54 ^d	17.91 ^c	2.44 ^{ab}	12.76 ^b	11.81 ^{ab}	26.80 ^{ab}	12.02 ^{ab}	13.71 ^{ab}	18.41 ^{ab}	14.04 ^{ab}	10.14 ^a
Ce	57.56 ^{bc}	73.83 ^c	43.32 ^{abc}	12.63 ^a	33.71 ^{ab}	31.66 ^{ab}	60.89 ^{bc}	34.23 ^{ab}	37.15 ^{ab}	46.41 ^{bc}	37.79 ^{ab}	30.70 ^{ab}
Pr	19.47 ^{cd}	24.92 ^d	13.85 ^{bcd}	3.78 ^a	10.24 ^{bcd}	9.96 ^{bcd}	18.89 ^{bcd}	8.78 ^{ab}	11.45 ^{bcd}	14.17 ^{bc}	11.70 ^{bcd}	8.98 ^{ab}
Nd	78.41 ^{bc}	95.32 ^c	58.61 ^{abc}	22.77 ^a	57.76 ^{abc}	50.26 ^{ab}	82.40 ^{bc}	45.07 ^{ab}	56.41 ^{abc}	58.44 ^{abc}	55.92 ^{abc}	46.3 ^{ab}
Sm	4.00 ^{cd}	4.57 ^d	3.50 ^{bcd}	1.35 ^a	2.60 ^b	2.87 ^{bc}	2.37 ^{ab}	2.46 ^{ab}	2.97 ^{bc}	1.19 ^a	1.28 ^a	1.32 ^a
Eu	0.52 ^{bc}	0.79 ^d	0.60 ^d	0.26 ^a	0.45 ^{bc}	0.47 ^{bc}	0.42 ^{ab}	0.41 ^{ab}	0.49 ^{bc}	0.86 ^{de}	1.00 ^e	0.98 ^e
Gd	2.55 ^{dc}	2.97 ^{de}	3.33 ^e	1.32 ^a	2.12 ^{bc}	2.10 ^{bc}	1.77 ^{ab}	2.25 ^{bc}	2.61 ^{de}	2.67 ^{dc}	2.47 ^{de}	2.66 ^{de}
Tb	0.38 ^{de}	0.51 ^f	0.39 ^e	0.20 ^b	0.30 ^c	0.32 ^{cd}	0.28 ^c	0.29 ^c	0.33 ^{ede}	0.15 ^{ab}	0.13 ^a	0.16 ^{ab}
Dy	1.11 ^d	1.34 ^e	1.37 ^e	0.53 ^a	0.82 ^{bc}	0.80 ^{bc}	0.68 ^{ab}	0.81 ^{bc}	0.94 ^{cd}	0.98 ^{cd}	0.91 ^{bcd}	0.88 ^{bcd}
Ho	0.23 ^c	0.34 ^d	0.24 ^c	0.08 ^a	0.16 ^b	0.18 ^{bc}	0.15 ^b	0.14 ^b	0.18 ^{bc}	0.13 ^{ab}	0.14 ^b	0.15 ^b
Er	0.50 ^{de}	0.58 ^{ef}	0.63 ^f	0.25 ^a	0.38 ^{bc}	0.37 ^{bc}	0.32 ^{ab}	0.39 ^{bc}	0.44 ^{cd}	0.48 ^{cd}	0.45 ^{cd}	0.45 ^{cd}
Tm	0.05 ^{bcd}	0.09 ^{ef}	0.06 ^{bcd}	0.01 ^a	0.03 ^{abc}	0.04 ^{abc}	0.03 ^{ab}	0.03 ^{ab}	0.04 ^{abc}	0.07 ^{de}	0.06 ^{cde}	0.11 ^f
Yb	0.53 ^{abc}	0.73 ^{bc}	0.58 ^{abc}	0.27 ^a	0.46 ^{ab}	0.49 ^{ab}	0.42 ^{ab}	0.31 ^a	0.47 ^{ab}	0.86 ^c	0.87 ^c	1.42 ^d
Lu	0.10 ^a	0.12 ^a	0.11 ^a	0.07 ^a	0.09 ^a	0.09 ^a	0.08 ^a	0.08 ^a	0.09 ^a	0.28 ^b	0.30 ^b	0.57 ^c
∑ REE	198.69 ^{bc}	250.06 ^c	152.13 ^b	48.81 ^a	127.29 ^{ab}	117.27 ^{ab}	200.53 ^{bc}	112.00 ^{ab}	133.05 ^{ab}	149.87 ^b	131.80 ^{ab}	109.02 ^{ab}

1) 数据为平均值(n=3), 同行不同字母表示差异性显著(P<0.05)

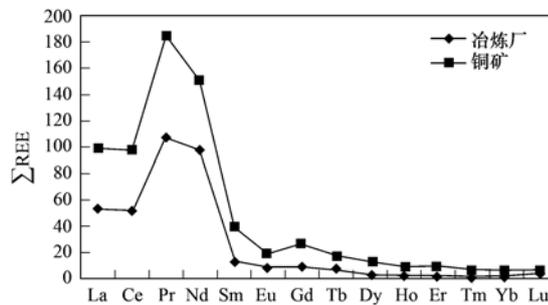


图 3 德兴银山铜矿和贵溪冶炼厂周边土壤稀土元素分布模式
Fig. 3 Distribution pattern of rare earth elements in soils around Yinshan Lead Zinc Copper Mine and Guixi Smelting Plant

mg·kg⁻¹, 均高于 GB 2762-2005 中规定的蔬菜和水果中稀土元素限量标准(0.7 mg·kg⁻¹) (2012 年国

家新颁布的食品中稀土元素限量标准沿用了 2005 年的指标)。从表 1、3、4 可知:①农作物中 15 种稀土元素含量受到土壤中的稀土元素含量的影响,其中 La、Ce 和 Nd 含量较高,Tb、Er、Lu 和 Tm 含量较低;②土壤中 Y、Gd 等重稀土元素迁移能力较强,容易被农作物吸收和转运。

根据实地调查和江西省统计局的相关数据得出贵溪冶炼厂周边村庄成人每年蔬菜、水、肉类、粮食作物的摄入量(表 5),根据 US EPA (1989)^[12] 提出终生平均每天的污染物摄入量计算公式,得出矿区居民终身日平均摄入稀土元素的总量(表 5)。当地居民稀土元素经口总摄入量为 17.72 μg·(kg·d)⁻¹, 低于 70 μg·(kg·d)⁻¹ 的安全剂量和

表 4 贵溪冶炼厂周边农作物的稀土元素含量¹⁾/μg·kg⁻¹Table 4 Concentrations of rare earth elements in crops around Guixi Smelting Plant/μg·kg⁻¹

稀土元素	稻米	番茄	花生仁	空心菜茎	空心菜叶	萝卜	萝卜叶	南瓜	茄子	玉米
Y	305.75 ^a	1129.40 ^b	40.32 ^a	52.91 ^a	185.25 ^a	21.43 ^a	82.78 ^a	66.36 ^a	32.40 ^a	28.86 ^a
La	135.95 ^a	326.15 ^b	43.43 ^a	124.00 ^a	323.2 ^b	49.24 ^a	143.80 ^a	81.85 ^a	57.85 ^a	46.25 ^a
Ce	175.55 ^a	438.20 ^b	36.93 ^a	165.10 ^a	495.70 ^b	55.24 ^a	213.30 ^a	108.00 ^a	81.42 ^a	45.08 ^a
Pr	14.36 ^{ab}	61.91 ^c	ND	7.26 ^{ab}	40.08 ^{bc}	ND	12.84 ^{ab}	2.78 ^a	0.42 ^a	ND
Nd	108.86 ^{ab}	302.35 ^c	33.50 ^a	67.79 ^{ab}	184.85 ^{bc}	34.84 ^{ab}	97.62 ^{ab}	55.68 ^{ab}	44.78 ^{ab}	39.80 ^a
Sm	28.31 ^a	95.28 ^b	5.59 ^a	13.67 ^a	39.60 ^a	6.86 ^a	19.92 ^a	10.59 ^a	8.69 ^a	5.04 ^a
Eu	32.9 ^{ab}	31.22 ^{ab}	27.95 ^a	46.92 ^{cd}	55.39 ^d	29.25 ^a	40.13 ^{bc}	28.60 ^a	28.90 ^a	28.16 ^a
Gd	135.75 ^a	210.75 ^b	105.85 ^a	114.05 ^a	141.80 ^a	107.1 ^a	117.2 ^a	111.05 ^a	107.90 ^a	105.20 ^a
Tb	3.52 ^a	19.16 ^b	ND	ND	8.64 ^b	ND	ND	ND	ND	ND
Dy	44.54 ^a	141.10 ^b	14.64 ^a	16.67 ^a	37.32 ^a	14.26 ^a	23.44 ^a	17.34 ^a	14.52 ^a	13.78 ^a
Ho	15.34 ^a	32.95 ^b	9.19 ^a	9.70 ^a	19.01 ^a	9.05 ^a	10.88 ^a	9.57 ^a	9.06 ^a	8.97 ^a
Er	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Tm	5.63 ^{ab}	11.27 ^b	3.49 ^a	3.94 ^a	10.58 ^b	3.60 ^a	4.15 ^{ab}	3.83 ^a	3.30 ^a	3.66 ^a
Yb	39.29 ^a	73.97 ^b	28.33 ^a	30.10 ^a	41.08 ^a	28.14 ^a	31.85 ^a	29.64 ^a	28.07 ^a	27.01 ^a
Lu	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
∑ REE	1045.74 ^a	2873.64 ^b	349.21 ^a	652.10 ^a	1582.49 ^a	359.0 ^a	797.79 ^a	525.27 ^a	417.28 ^a	351.81 ^a

1) 数据为平均值($n=3$), 同行不同字母表示差异性显著($P<0.05$); ND 表示未检测出来

表 5 贵溪冶炼厂周边居民经口日摄入稀土元素总量

Table 5 Average daily intake dose of rare earth elements of local inhabitants around Guixi Smelting Plant

样品	平均含量 /mg·kg ⁻¹	每年食用天数 /d	日食用量 /kg	日均摄入量 /μg·(kg·d) ⁻¹	所占质量分数 /%
稻米	1.05	365	0.50	8.75	49.38
萝卜	0.36	100	0.30	0.49	2.77
萝卜叶	0.80	30	0.2	0.22	1.24
空心菜叶	1.58	150	0.2	2.16	12.19
空心菜茎	0.65	150	0.3	1.34	7.56
茄子	0.42	120	0.2	0.46	2.6
番茄	2.87	100	0.20	2.62	14.79
南瓜	0.53	100	0.20	0.48	2.71
玉米	0.35	60	0.25	0.24	1.35
花生	0.35	60	0.10	0.1	0.56
水	0.0159 ^[16]	365	2.00	0.53	2.99
肉类	0.20 ^[16]	300	0.10	0.33	1.86
总摄入量				17.72	100

100 ~ 110 μg·(kg·d)⁻¹ 临界值^[15,16]. 说明贵溪冶炼厂农作物稀土元素含量不构成健康风险.

3 讨论

3.1 土壤稀土元素含量与土壤理化性质的关系

土壤稀土元素含量与土壤理化性质的相关性分析结果表明, 稀土元素含量与土壤各指标间的相关性是不同的(表 6). 贵溪冶炼厂土壤稀土元素含量与 pH 呈极显著的负相关, 相关系数为 -0.912 ($P<0.01$), 说明铜矿冶炼形成的酸性物质是导致土壤稀土元素含量升高的重要原因. 土壤稀土元素含量与总碳、总氮和总硫含量均呈显著正相关, 与 CEC 和 SOM 不相关.

德兴银山铅锌铜矿周边土壤稀土元素总含量与总硫含量呈显著负相关, 相关系数为 -0.607 ($P<0.05$), 与其它理化性质相关性不大或不相关.

3.2 铜矿开采对土壤稀土元素含量的影响

德兴银山铅锌铜矿周边土壤稀土元素平均值为 254.84 mg·kg⁻¹ (见图 1), 分别是江西省土壤稀土元素含量背景值、全国土壤稀土元素含量背景值和对照点土壤稀土元素含量的 1.21 倍、1.36 倍和 3.59 倍, 说明矿产开采提高了周边土壤的稀土元素含量. 图 1 中河流上游(海拔高度约 90 m)流经德兴铜矿的尾砂库(海拔高度约 500 m)旁边, 在降雨地表径流的作用下, 不少尾砂及其溶解物流入河中. 德兴银山铅锌铜矿成矿物质主要来源于花岗闪长斑

表 6 土壤稀土元素总含量与土壤理化性质的 Pearson 相关性¹⁾

Table 6 Pearson correlation between rare earth elements content and soil physicochemical properties

	SOM	pH	TN	TC	TS	CEC	\sum REE
SOM	1	0.072	-0.013	-0.043	-0.604 *	0.567	-0.089
pH		1	-0.474	-0.532	-0.585 *	-0.425	-0.912 **
TN			1	0.957 **	0.41	0.379	0.698 *
TC				1	0.365	0.357	0.675 *
TS					1	-0.173	0.683 *
CEC						1	0.358
\sum REE							1

1) * 表示在 0.05 水平上显著相关; ** 表示在 0.01 水平上显著相关, $n=12$

岩岩浆,成矿热液流体向上部及边部运移过程中,由于铜矿热液体系高温、富含 Cl^- 、 F^- 、 OH^- 等络合因子,围岩中部分 REE 常常形成稳定的络合物迁移并富集在斑岩中,致使绢云母化、绿泥石化斑岩的 \sum REE 增高^[17]. 陈光荣等^[18] 研究认为,银山铅锌铜矿床和德兴铜矿床,在构造背景、基底矿源层、岩石和矿床特征成因方面,都是一致的. 有研究表明,铜矿开采过程中,稀土元素主要残留在尾砂、废石中^[19]. 德兴铜矿每生产 1 t 铜,将排放废水 521 t,固体废物 475 t. 废石经化学风化和微生物催化作用形成酸性废水, pH 值低至 2.0 ~ 2.8^[20]. 强酸性废水溶解稀土元素的能力较强,导致流经尾砂库的河流稀土元素浓度升高. 如图 1 所示,所有样点中 E1、E2 和 E3 最靠近河流,他们的稀土元素浓度最高. E6 既不靠近河流,距铅锌铜矿和废水库也有一定距离,所以稀土元素浓度最低. E9、E10 和 E11 较靠近废水库,且地势较低,稀土含量也相对较高. E7 靠近铅锌铜矿, E8 旁边堆放了尾砂,稀土含量也较高.

3.3 铜矿冶炼对土壤稀土元素含量的影响

铜矿冶炼的主要过程:将各铜矿送来的干而细的硫化铜精矿(品位 > 25%)先通过闪速炉粗炼,接着放进转炉、再进阳极炉精炼和浇注阳极板,此过程熔炼出来的烟气送到对应车间制硫酸,阳极板送电解车间,通过电解工艺生产阴极铜. 炼铜与制硫酸的过程中会产生酸性废水. 本研究所采的贵溪冶炼厂周边土壤稀土元素含量虽然低于江西省和全国土壤稀土元素含量背景值,但显著高于对照(CK)点土壤稀土元素含量,为对照的 2.03 倍. 说明铜矿冶炼提高了周边地区土壤中的稀土元素含量. 由图 2 可知,采样点位于冶炼厂西南面,邻近废水库,位于冶炼厂所有烟囱的南面. 该区除夏季之外,其余三季以东北风为主,研究区在冶炼厂的下风向,受废气

影响显著. 酸性废水增加了矿渣中稀土元素的析出,样点 D1、D2 和 D7 距废水库最近,受酸性废水影响较大,其稀土元素含量较高,分别是对照的 2.80 倍、3.52 倍和 2.82 倍.

3.4 铜矿冶炼对农作物稀土元素含量的影响

贵溪冶炼厂周边农作物样品稀土元素含量与作物类型、土壤稀土含量及大气环境有关. 番茄稀土元素含量最高,其次是空心菜叶,再次是大米. 空心菜叶中稀土元素含量高于空心菜茎,萝卜叶中稀土元素含量高于萝卜块根. 由于蔬菜样品采自贵溪冶炼厂的西南面耕地中(图 2),位于冶炼厂的下风向,极易受到冶炼厂所排废气的影响,作物叶面吸收废气中的稀土元素可导致其稀土元素含量提高. 江水英等^[21] 对贵溪冶炼厂周边地区重金属在植物各部位的含量分布进行研究,发现茄子中 Cu、Pb 为叶 > 根 > 茎, Cd 为叶 > 茎, As 为叶 > 根 > 茎; 辣椒中 Cu、Zn、As、Cd、Pb 为叶 > 茎; 空心菜中 Cu、Pb 为叶 > 茎, Zn、Cd 为茎 > 叶, As 为叶 > 根 > 茎; 黄瓜中 Cu、Zn、Pb、As、Cd 为叶 > 茎; 花生中 Zn、As 为叶 > 茎,其认为这可能是受到当地大气污染的影响^[22]. 该结果与本研究一致. 贵溪冶炼厂周边土壤稀土元素总量虽然不是太高,但铜矿冶炼带来的外源稀土几乎不进入土壤晶形铁结合态和残渣态中^[23],稀土元素的活性较强,生物有效性较高,导致部分农作物中稀土元素含量较高.

3.5 稀土元素对环境和人体健康的影响

很多研究证实了稀土元素对动物、植物和人的生物效应. 低浓度稀土元素能够提高农作物的产量和品质,增强作物对重金属、旱涝、盐碱、酸雨等胁迫的抵抗能力,减少农作物对 Ni、Pb、Cd 等重金属的吸收和转运,缓解其植物毒性,但是高浓度的稀土会抑制生物生长,甚至产生毒性^[24-29]. 有人研究发现外源稀土元素积累至 $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,土壤中各类微生物的种群结构亦发生显著的改变^[28,29]. 由于

铜矿的开采、冶炼使得德兴银山铅锌铜矿和贵溪冶炼厂周边土壤稀土元素显著高于对照区。德兴银山铅锌铜矿周边 11 个样点中有 10 个高于 $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 贵溪冶炼厂周边 12 个土壤样点中有 4 个含量高于 $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 土壤中稀土元素的积累对生态环境构成严重威胁。稀土元素与环境中高浓度的重金属将产生协同作用, 加剧其对生物的毒性。研究表明, 用 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的 La 和 Ni 处理水鳖叶片时, La 缓解了 Ni 对膜的伤害; 用 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的 La 与 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的 Ni 处理时, La 则与 Ni 协同, 加快了细胞死亡的进程^[25]。研究发现, 小麦幼苗遭受 Hg 胁迫的初期, La 能提高活性氧的清除能力, 增强小麦对 Hg 胁迫的抗性; 但随着胁迫程度的加重和胁迫时间的延长, La 与 Hg 则发生协同作用, 加剧了 Hg 对小麦幼苗的毒害^[26]。低浓度的 La 或 $\text{La}(\text{POA})_3$ 能明显促进绿豆幼苗的生长和缓解铅、镉对其的胁迫毒害, 经镉或镉的配合物作用后绿豆幼苗的各种生理指标皆比单一铅胁迫时有明显的改善; 高浓度 La 或 $\text{La}(\text{POA})_3$ 对铅、Cd 胁迫的缓解作用减弱^[30,31]。贵溪冶炼厂周边土壤中重金属的综合污染指数、单项重金属污染指数较高, 土壤重金属污染已处于重度污染等级^[32]。土壤中稀土元素与高浓度重金属的协同作用, 将加重重金属的生物毒性, 并通过食物链途径影响人体健康。

4 结论

(1) 江西铜矿开采和冶炼对周边农田土壤稀土元素含量影响较大。德兴银山铅锌铜矿周边农田调查的 11 个土壤样品中, 稀土元素总含量范围 $112.42 \sim 397.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $254.84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 高于江西省和全国土壤稀土元素含量背景值和对照采样点的稀土元素含量值。贵溪冶炼厂调查的 12 个土壤样点中, 有 11 个土壤稀土元素含量高于对照样点的稀土元素含量值, 稀土元素平均含量值为对照样点的 2.03 倍。

(2) 江西铜矿冶炼可提高周边农田农作物中的稀土元素含量, 导致番茄、空心菜叶、萝卜叶中的稀土元素含量超过国家规定的蔬菜和水果中稀土元素的限量标准。尽管目前贵溪冶炼厂周边农田农作物稀土元素对人体健康还不构成危险, 但是有必要重视江西铜矿开采和冶炼导致稀土元素污染的防治。

参考文献:

[1] Liang T, Zhang S, Wang L J, et al. Environmental

biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil-plant systems[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2005, **27** (4): 301-311.

[2] Kulakstz S, Bau M. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, **362**: 43-50.

[3] Böhländt A, Schierl R, Diemer J, et al. High concentrations of cadmium, cerium and lanthanum in indoor air due to environmental tobacco smoke [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **414**: 738-741.

[4] Yang T, Zhu Z Y, Wu Y, et al. Concentrations of rare earth elements in topsoil from East China[J]. *Environmental Geology*, 2008, **56**(2): 309-316.

[5] Jing D G, Yang J, Zhang S, et al. A survey of 16 rare earth elements in the major foods in China [J]. *Biomedical and Environmental Sciences*, 2012, **25**(3): 267-271.

[6] Wytenbach A, Furrer V, Schleppe P, et al. Rare earth elements in soil and in soil-grown plants[J]. *Plant and Soil*, 1998, **199** (2): 267-273.

[7] 徐清, 刘晓端, 汤奇峰, 等. 包头市表层土壤多元素分布特征及土壤污染现状分析[J]. *干旱区地理*, 2011, **34**(1): 91-99.

[8] Wei Z G, Yin M, Zhang X, et al. Rare earth elements in naturally grown fern *Dicranopteris linearis* in relation to their variation in soils in South-Jiangxi region (Southern China) [J]. *Environmental Pollution*, 2001, **114**(3): 345-355.

[9] Raju K K, Raju A N. Biogeochemical investigation in south eastern Andhra Pradesh: the distribution of rare earths, thorium and uranium in plants and soils [J]. *Environmental Geology*, 2000, **39**(10): 1102-1106.

[10] Ichihashi H, Morita H, Tatsukawa R. Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soil [J]. *Environmental Pollution*, 1992, **76**(2): 157-162.

[11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 1-622.

[12] EPA/540/1-89/002, Risk assessment guidance for superfund volume I Human health evaluation manual (Part A) [S].

[13] 解惠婷, 张承中, 徐峰, 等. 生活垃圾焚烧厂周边土壤汞污染特征及评价[J]. *环境科学*, 2014, **35**(4): 1523-1530.

[14] 魏复盛, 刘廷良, 滕恩江, 等. 我国土壤中稀土元素背景值特征[J]. *环境科学*, 1991, **12**(5): 78-82.

[15] Li X F, Chen Z B, Chen Z Q, et al. A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(6): 1240-1246.

[16] 朱为方, 徐素琴, 邵萍萍, 等. 赣南稀土区生物效应研究-稀土日允许摄入量[J]. *中国环境科学*, 1997, **17**(1): 63-66.

[17] 金章东. 德兴铜厂斑岩铜矿床成矿流体地球化学及演化 [D]. 南京: 南京大学, 1999.

[18] 陈光荣, 杜杨松. 论银山铅锌铜矿与德兴铜矿的关系及其找

- 矿方向[J]. 地质与勘探, 1988, (1): 9-13.
- [19] 魏国锋, 秦颖, 罗丰, 等. 古代铜矿冶炼过程中稀土元素的变化研究[J]. 中国稀土学报, 2005, **23**(3): 357-362.
- [20] 廖合群, 金姝兰. 德兴铜矿开采环境代价分析[J]. 价格月刊, 2013, (12): 92-94.
- [21] 江水英. 贵溪冶炼厂周边地区(苏门村)土壤、植物和人体中重金属的分布特征及其污染评价[D]. 南昌: 南昌大学, 2008.
- [22] 江水英, 吴声东, 肖化云, 等. 贵溪冶炼厂周边菜园地土壤-辣椒系统中重金属的迁移特征[J]. 江西农业大学学报, 2010, **32**(3): 628-632.
- [23] 郭鹏然, 贾晓宇, 段大成, 等. 土壤中稀土元素的形态分析[J]. 分析化学, 2008, **36**(11): 1483-1487.
- [24] 刘冰, 梁婵娟, 徐雪松, 等. La 对 Cd 胁迫下大豆膜脂过氧化及 POD 活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2005, **24**(2): 214-216.
- [25] 张小兰, 施国新, 徐勤松, 等. 镧缓解镍对水螅叶片的毒害效应研究[J]. 中国稀土学报, 2003, **21**(1): 81-84.
- [26] 庞欣, 王东红, 邢晓燕, 等. 汞胁迫下 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 对小麦幼苗抗氧化酶活性的影响[J]. 中国稀土学报, 2002, **20**(2): 159-163.
- [27] 曹勇, 陈志梅, 梁利芳, 等. 镧 (La^{3+}) 及其配合物 $\text{La}(\text{POA})_3$ 对铅污染绿豆幼苗生理活性的影响[J]. 广西师范学院学报(自然科学版), 2007, **24**(2): 49-54.
- [28] 金姝兰, 黄益宗. 稀土元素对农田生态系统的影响研究进展[J]. 生态学报, 2013, **33**(16): 4836-4845.
- [29] 金姝兰, 黄益宗. 土壤中稀土元素的生态毒性研究进展[J]. 生态毒理学报, 2014, **9**(2): 213-223.
- [30] 唐欣昀, 孙亦阳, 夏觅真, 等. 低剂量混合稀土积累对黄褐土微生物主要类群的生态效应[J]. 应用生态学报, 2004, **15**(11): 2137-2141.
- [31] 褚海燕, 李振高, 谢祖彬, 等. 稀土元素镧对红壤微生物区系的影响[J]. 环境科学, 2000, **21**(6): 28-31.
- [32] 龙安华, 刘建军, 倪才英, 等. 贵溪冶炼厂周边农田土壤重金属污染特性及评价[J]. 土壤通报, 2006, **37**(6): 1212-1217.

CONTENTS

Simulation and Influencing Factors of Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentrations in Chongqing	WU Jian-sheng, LIAO Xing, PENG Jian, <i>et al.</i> (759)
Correlation, Seasonal and Temporal Variation of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Beijing During 2012-2013	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (768)
Characteristics and Sources Apportionment of OC and EC in PM _{1.1} from Nanjing	JIANG Wen-juan, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (774)
Composition and Variation Characteristics of Atmospheric Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Taiyuan, China	ZHANG Gui-xiang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (780)
Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shouzhou City	LIU Feng-xian, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (787)
Satellite Retrieval of a Heavy Pollution Process in January 2013 in China	XUE Wen-bo, WU Wei-ling, FU Fei, <i>et al.</i> (794)
Meteorological Mechanism for the Formation of a Serious Pollution Case in Beijing in the Background of Northerly Flow at Upper Levels	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, TANG Yi-xi, <i>et al.</i> (801)
Concentrations and Deposition Fluxes of Different Mercury Species in Precipitation in Jinyun Mountain, Chongqing	QIN Cai-qing, WANG Yong-min, PENG Yu-long, <i>et al.</i> (809)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Wuzhi Mountain (Wuzhishan) Background Station in Hainan	LEI Yu-tao, LIU Ming, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> (817)
Organic and Element Carbon in Foliar Smoke	CHEN Hui-yu, LIU Gang, XU Hui, <i>et al.</i> (824)
Analysis of Characteristics and Products of Chlorobenzene Degradation with Dielectric Barrier Discharge	JIANG Li-ying, CAO Shu-ling, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (831)
Distribution, Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Yangtze Estuary and Zhejiang Coastal Areas	MU Qing-lin, FANG Jie, SHAO Jun-bo, <i>et al.</i> (839)
Adsorption Characteristics of Typical PPCPs onto River Sediments and Its Influencing Factors	WANG Kai, LI Kan-zhu, ZHOU Yi-yuan, <i>et al.</i> (847)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediment in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (855)
Contamination Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Multimedium in Karst Underground River	LU Li, WANG Zhe, PEI Jian-guo (862)
Characteristics of Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter from Confluence of Rivers; Case Study of Qujiang River-Jialing River and Fujiang River-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, GAO Jie, <i>et al.</i> (869)
Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter (DOM) in Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Region	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (879)
Absorption and Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Rainwater and Sources Analysis in Summer and Winter Season	LIANG Jian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (888)
Composition of NOM in Raw Water of Danjiangkou Reservoir of South-to-North Water Diversion Project and Comparison of Efficacy of Enhanced Coagulation	CHENG Tuo, XU Bin, ZHU He-zhen, <i>et al.</i> (898)
Denitrification in Water of Daliao River Estuary in Summer and the Effect of Environmental Factors	YANG Li-biao, LEI Kun, MENG Wei (905)
Sources of Dissolved Organic Carbon and the Bioavailability of Dissolved Carbohydrates in the Tributaries of Lake Taihu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, KONG Fan-xiang, <i>et al.</i> (914)
Canonical Correspondence Analysis of Summer Phytoplankton Community and Its Environmental Factors in Hanfeng Lake	WANG Yu-fei, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (922)
Temporal Variation of Trophic Status in Drawdown Area of Hanfeng Lake in the Storage Period of Three Gorges Reservoir in China	HUANG Qi, HE Bing-hui, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (928)
Spatial Distribution Pattern and Stock Estimation of Nutrients During Bloom Season in Lake Taihu	JIN Ying-wei, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (936)
Phytoplankton Community Structure and Eutrophication Risk Assessment of Beijing River	GOU Ting, MA Qian-li, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (946)
Synergistic Effect of Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combined Disturbance on Regeneration and Transformation of Internal Phosphorus	SHI Xiao-dan, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> (955)
Effect of Light and Temperature on Growth Kinetics of <i>Anabaena flosaquae</i> Under Phosphorus Limitation	YIN Zhi-kun, LI Zhe, WANG Sheng, <i>et al.</i> (963)
Purification of the Wastewater of Quartz Processing by Mineral-based Porous Granulation Material	WANG En-wen, LEI Shao-min, ZHANG Shi-chun, <i>et al.</i> (969)
Enhanced Reductive Decoloration of Methylene Blue by Polyacrylic Acid Modified Zero-valent Iron Nanoparticles	HE Jing, WANG Xiang-yu, WANG Pei, <i>et al.</i> (980)
Decolorization of Reactive Blue P-3R with Microsphere-supported Binuclear Manganese Complex as a Novel Heterogeneous CWPO Catalyst	SONG Min, ZHANG Lin-ping, ZHONG Yi, <i>et al.</i> (989)
Biosynthetic Schwertmannite as Catalyst in Fenton-like Reactions for Degradation of Methyl Orange	WANG Kuai-bing, FANG Di, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> (995)
Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal of Wastewater by Using Sludge Anaerobic Fermentation Liquid as Carbon Source in a Pilot-scale System	LUO Zhe, ZHOU Guang-jie, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (1000)
Transformation Characteristics of Carbon, Nitrogen, Phosphorus and Sulfur During Thermal Hydrolysis Pretreatment of Sludge with High Solid Content	ZHUO Yang, HAN Yun, CHENG Yao, <i>et al.</i> (1006)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Control of Membrane Fouling in MBR and SMBR	GUO Xiao-ma, ZHAO Yan, WANG Kai-yan, <i>et al.</i> (1013)
Influence of Substrate COD on Methane Production in Single-chambered Microbial Electrolysis Cell	TENG Wen-kai, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (1021)
Ion Specificity During Ion Exchange Equilibrium in Natural Clinoptilolite	HE Yun-hua, LI Hang, LIU Xin-min, <i>et al.</i> (1027)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risks of Urban Soils in Kaifeng City, China	LI Yi-meng, MA Jian-hua, LIU De-xin, <i>et al.</i> (1037)
Effects of Different Cultivation Patterns on Soil Aggregates and Organic Carbon Fractions	QIU Xiao-lei, ZONG Liang-gang, LIU Yi-fan, <i>et al.</i> (1045)
Effects of Chinese Prickly Ash Orchard on Soil Organic Carbon Mineralization and Labile Organic Carbon in Karst Rocky Desertification Region of Guizhou Province	ZHANG Wen-juan, LIAO Hong-kai, LONG Jian, <i>et al.</i> (1053)
Rare Earth Elements Content in Farmland Soils and Crops of the Surrounding Copper Mining and Smelting Plant in Jiangxi Province and Evaluation of Its Ecological Risk	JIN Shu-lan, HUANG Yi-zong, WANG Fei, <i>et al.</i> (1060)
Combined Toxicity of Cadmium and S-metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	ZHANG Xiao-qiang, HU Xiao-na, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> (1069)
Effect of Degradation Succession Process on the Temperature Sensitivity of Ecosystem Respiration in Alpine <i>Potentilla fruticosa</i> Scrub Meadow	LI Dong, LUO Xu-peng, CAO Guang-min, <i>et al.</i> (1075)
Ecological Stoichiometric Characteristics in Leaf and Litter Under Different Vegetation Types of Zhifanggou Watershed on the Loess Plateau, China	LI Xin, ZENG Quan-chao, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1084)
Denitration Mechanism of Monoclinic-phase Nano Zirconium Oxide-based Catalysts	YE Fei, LIU Rong, GUAN Hao, <i>et al.</i> (1092)
Characterization of Phosphorus Forms in Different Organic Materials	DENG Jia, HU Meng-kun, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (1098)
Comparative Life Cycle Environmental Assessment Between Electric Taxi and Gasoline Taxi in Beijing	SHI Xiao-qing, SUN Zhao-xin, LI Xiao-nuo, <i>et al.</i> (1105)
Characteristics of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particles Emitted from Coal-Fired Power Plants	DUAN Lei, MA Zi-zhen, LI Zhen, <i>et al.</i> (1117)
Underlying Mechanisms of the Heavy Metal Tolerance of Mycorrhizal Fungi	CHEN Bao-dong, SUN Yu-qing, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (1123)
Research Progress on Microbial Properties of Nitrite-Dependent Anaerobic Methane-Oxidising Bacteria	SHEN Li-dong (1133)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年3月15日 第36卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 3 Mar. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行