

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0799

金姝兰, 黄益宗, 胡莹, 等. 2014. 江西典型稀土矿区土壤和农作物中稀土元素含量及其健康风险评价[J]. 环境科学学报, 34(12): 3084-3093

Jin S L, Huang Y Z, Hu Y, et al. 2014. Rare earth elements content and health risk assessment of soil and crops in typical rare earth mine area in Jiangxi Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(12): 3084-3093

江西典型稀土矿区土壤和农作物中稀土元素含量及其健康风险评价

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

1. 上饶师范学院, 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

收稿日期: 2014-06-03

修回日期: 2014-06-24

录用日期: 2014-06-24

摘要: 研究了江西省典型稀土矿区龙南县重稀土矿区土壤、水体和主要农作物中稀土元素的含量, 并评价了稀土元素对人体产生的健康风险。结果表明, 矿区土壤中稀土元素含量在 538.73~1625.76 mg·kg⁻¹ 之间, 平均值为 976.94 mg·kg⁻¹, 分别是江西省和全国土壤稀土元素含量背景值的 4.53 倍和 5.09 倍。矿区河水稀土元素浓度达 55.72 mg·L⁻¹, 为对照区河水稀土元素浓度的 8974.7 倍。井水中稀土元素浓度为 0.033 mg·L⁻¹, 是对照区井水稀土元素浓度的 10.55 倍。10 种农作物稀土元素含量范围为 1.04~78.57 mg·kg⁻¹, 均超过我国蔬菜卫生标准稀土元素含量的限值(0.70 mg·kg⁻¹)。不同农作物品种稀土元素含量的大小顺序为: 小白菜>萝卜>红薯>包菜>紫芋>地瓜>芋头>辣椒>西红柿>稻米。参照美国环保局(USEPA)推荐的健康风险方法, 评估了稀土元素经口摄入对人体产生的健康风险, 发现矿区居民通过农作物和井水摄入的稀土元素日均摄入量的总和为 295.33 μg·kg⁻¹·d⁻¹, 远高于稀土元素对人体亚临床损害剂量的临界值, 说明稀土元素对矿区居民身体健康产生了严重的威胁。小白菜和萝卜对矿区居民食物日均稀土元素摄入量的贡献率高达 76.92%, 建议当地居民改变传统的种植模式和饮食结构, 少种植和食用小白菜和萝卜, 选择对稀土元素具有低积累的农作物品种, 以降低稀土元素对人体健康的危害。

关键词: 稀土元素; 土壤; 水体; 农作物; 健康风险评价; 稀土矿区

文章编号: 0253-2468(2014)12-3084-10

中图分类号: X820.4, X53

文献标识码: A

Rare earth elements content and health risk assessment of soil and crops in typical rare earth mine area in Jiangxi Province

JIN Shulan¹, HUANG Yizong^{2,*}, HU Ying³, QIAO Min³, WANG Xiaoling⁴, WANG Fei³, LI Ji³, XIANG Meng³, XU Feng³

1. Shangrao Normal University, Shangrao 334000

2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191

3. Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

4. Institute of Biological Resources, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096

Received 3 June 2014;

received in revised form 24 June 2014;

accepted 24 June 2014

Abstract: The rare earth elements content and health risk assessment of soil, water and main crops in rare earth mine area in Longnan County, Jiangxi Province were studied. The results showed that rare earth element contents in mining soil was in a range between 538.73~1625.76 mg·kg⁻¹, with an average of 976.94 mg·kg⁻¹. It was 4.53 times and 5.09 times the background value of soil rare earth elements in Jiangxi Province and China, respectively.

基金项目: 江西省科技计划项目(No.20142BAB203026); 中科院院地合作项目; 国家自然科学基金面上项目(No.21377152); 江西省科学院省级重点实验室开放基金项目(No.2012-KLB-1, 2013-KLB-08)

Supported by the Science and Technology Planning Project of Jiangxi Province(No.20142BAB203026), the Cooperation Project of Chinese Academy of Sciences and the Regional Institutes, the National Natural Science Foundation of China (No. 21377152) and the Open Fund of Provincial Key Laboratory of Jiangxi Provincial Academy of Sciences (No. 2012-KLB-1, 2013-KLB-08)

作者简介: 金姝兰(1966—), 女, 副教授, E-mail: jsl809@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: hyz@rcees.ac.cn

Biography: JIN Shulan (1966—), female, associate professor, E-mail: jsl809@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: hyz@rcees.ac.cn

The average content of rare earth elements in rivers was $55.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 8974.7 times the rivers' rare earth elements content in the control region. The average content of rare earth elements in the well water was $0.033 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 10.55 times the content in well water from the control region. The rare earth elements content of 10 crops were in the range of $1.04\sim 78.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, higher than the limit content of rare earth elements in Chinese vegetable sanitation standard ($0.70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). The rare earth elements content of different crop types was in the order of pakchoi>radish>sweet potato>cabbage> purple taro> pachyrhizus>taro>chili>tomato>rice. Applying the health risk assessment method recommended by the U.S.Environmental Protection Agency (USEPA), we found that the residents' lifelong average daily intake of rare earth elements in rare earth mining area was $295.33 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, far higher than the critical value harmful to human health. Pakchoi and radish contributed 76.92% of the total rare earth elements for the fool daily intake of the mining area residents, so it issuggested that cropping and traditional dietpatterns should change, with less intake ofpakchoi and radish and more selection of crop typeswith low accumulation of rare earth elements. These measures could reduce the damage of rare earth elements to human health.

Keywords: rare earth elements; soil; water; crops; health risk assessment; rare earth mine area

1 引言 (Introduction)

2012 年国务院新闻办发布的《中国的稀土状况与政策》白皮书显示,我国的稀土储量为 1859 万 t 左右,约占世界总储量的 23% (中华人民共和国国务院新闻办公室, 2012).我国离子型稀土资源占世界同类资源的 90%,而江西离子型稀土资源占到全国同类资源的 2/3 (廖新庚, 2011).自 1969 年在江西赣南地区发现稀土矿以来,开采的稀土量约为 25 万 t,占全国离子型稀土产销总量的 70% (艾光华等, 2011).赣南的离子型稀土可分为 3 种类型:以寻乌为代表的富镧少钇型离子矿,以龙南为代表的高钇型离子矿,以信丰为代表的中钇富铈型离子矿 (杨斌清, 2012).其中,龙南县高钇重稀土储量达到 16.35 万 t,钇 (Y)、镨 (Dy)、铽 (Tb)、铈 (Ho)、铒 (Er) 等元素比南方其它稀土矿均高出 1 倍以上,离子型重稀土的储量占世界淋积型重稀土储量的 70%,质量居世界之首,被誉为“重稀土之乡” (龙南县政府网, 2012).江西离子型稀土资源的开发利用,不仅改变了国际市场重稀土供应不足、价格高的局面,而且促进了我国与世界重稀土应用领域的联系 (杨芳英等, 2013).稀土资源的开发和冶炼过程中,由于监管不到位、非法开采、工艺落后、“三废”排放等原因,导致矿区周边土壤、水体、农作物稀土元素污染十分严重,并通过食物链影响到当地居民的健康 (金姝兰等, 2013, 2014).

环境污染及其对农作物和人体健康的生态风险已成为环境科学研究的热点之一.近年来,由于稀土矿的开采、农用稀土元素的大量使用,致使环境中稀土污染日益严重 (刘书娟等, 1997).有研究表明,包钢尾矿坝下风向 8~10 km 范围内土壤的稀土累积明显,距离尾矿坝最近土壤的混合稀土含量为 $27549.58 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,是对照样地的 118 倍 (李金霞等, 2008),是我国土壤稀土平均含量的 160 多倍.我国

南方稀土矿区土壤中的稀土含量为 396~2314 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,最低含量为我国土壤稀土平均含量的 2 倍多 (Liang *et al.*, 2014).广东兴宁市市中镇 20 年来饱受稀土开采污染之苦,由于尾砂大量堆积,尾砂淋滤水进入天然水体,使水中稀土浓度高于一般淡水的 1000 倍 (高志强等, 2011).福建省长汀县稀土矿区井水中稀土元素的平均浓度是福州市饮用水的 119 倍 (李小飞等, 2013).外源稀土元素进入土壤后,会被农作物根系吸收,由于我国稀土矿区水、土壤环境中的稀土含量较高,导致蔬菜、山芋等作物中的稀土含量大于国家食物限量标准的 10~20 倍 (Liang *et al.*, 2014).研究证实,适量的稀土元素对植物生长有促进作用 (吴晶等, 2012),但超过临界值,则会影响农作物的产量和品质甚至产生毒害,并可通过食物链危害人体健康 (Diatloff *et al.*, 1995; 孙铁珩等, 2002).进入人体后的稀土元素主要向血液、脑部、骨骼及头发等部位蓄积 (陈祖义, 2005; 陈祖义等, 2008).研究发现,福建省长汀县稀土矿区居民血液和头发中的稀土元素平均含量高于正常人,超标量分别达 155.6 和 9.6 倍 (李小飞等, 2013).通过食物摄入的稀土元素对人体健康风险的研究目前尚未引起足够的重视,稀土元素对蔬菜的污染及其对人体健康风险的评价也鲜见报道.

因此,本文通过对江西龙南稀土矿区周边土壤、水体和农作物稀土元素含量进行研究,探讨影响环境稀土含量、形态的因素,不同农作物吸收稀土元素的差异,以及稀土元素摄入对人体健康可能产生的健康风险,以期合理有效地开发稀土资源、保护生态环境和保障人体健康提供参考.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 样品采集与测定

龙南稀土矿区主要分布在龙南县东部,东经 $114^{\circ}48'54''\sim 114^{\circ}54'28''$,北纬 $24^{\circ}48'34''\sim 24^{\circ}51'39''$,

行政上隶属于渡江、东江、汶龙、黄沙和关西等乡镇。该区稀土资源丰富,稀土矿点密集,有富坑重稀土矿、黄沙乡重稀土矿、东江重稀土矿、足洞重稀土矿、关西中重稀土矿等 16 个矿山。由于该县高钇型重稀土矿储量大、分布广、环境影响大,因此,本研究选择黄沙、东江之间重稀土矿周边的金虎村为调查对象。采样点分布位置如图 1 所示。土壤采集耕层(0~20 cm)土壤,蔬菜采集研究区农民普遍种植和食用的萝卜、小白菜、包菜、芋头、紫芋、西红柿和辣椒的可食部分,粮食作物采集水稻和红薯的可食部

分。土壤样品用多点采样法混匀,剔除砾石、碎根和生物残骸,自然风干,混匀,用四分法取约 25 g 样品置于研钵磨碎,过 200 目筛,储存于聚乙烯塑封袋中,以备分析。蔬菜及红薯样品随机采集 5 株,用清水冲洗其表面黏附的土壤及灰尘,然后用去离子水洗净,滤纸吸掉样品表层的水分,将稻谷去壳成米粒,放进烘箱在 80 °C 下烘干至恒重。采用不锈钢粉碎机对植物样品进行粉碎,置入聚乙烯塑封袋保存,以备分析。

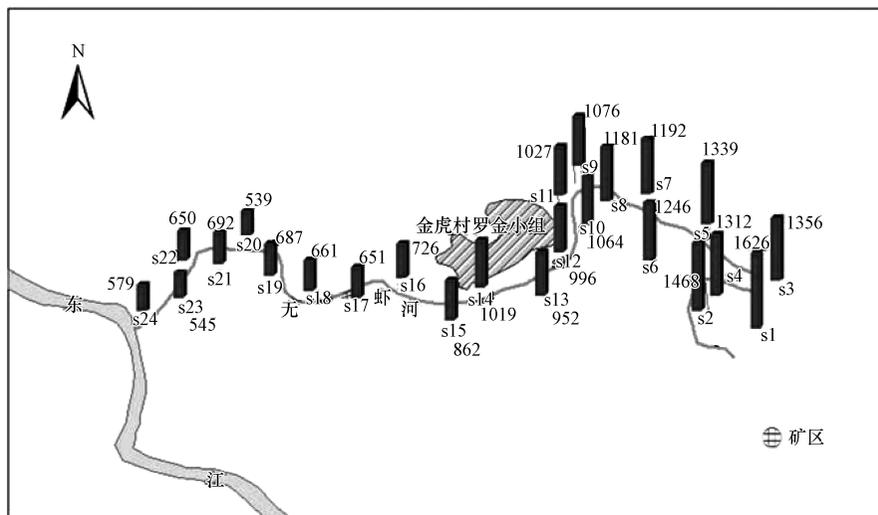


图 1 各采样点分布图及土壤稀土元素含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Fig.1 Total concentration and location of rare earth elements in soil samples

采用王水-高氯酸法对土壤进行消解,具体步骤为:称取 0.5000 g 土壤置于消煮管中,每个样品 3 次重复,加 3 mL 王水到消煮管中,浸泡过夜,用消解炉控温程序(90 °C 预热 30 min,120 °C 消解 4 h,140 °C 消解 8 h)进行消解。用国家物质标准中心提供的土壤样品(GBW07043)进行质量控制。消解完全后将消煮管中的土壤溶液混合物全部转移到带刻度的 50 mL 容量瓶中,用超纯水定容,摇匀,0.45 μm 滤膜过滤,采用电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)和电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)对消解液中钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、铥(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、铕(Yb)、镱(Lu) 15 种稀土元素的浓度进行测定。

植物样品用微波消解方法进行消解,具体步骤为:称取 0.2000 g 样品置于 50 mL 离心管中,每个样品 3 次重复,加 5 mL HNO_3 浸泡过夜,按照使用说明进行微波消解。用国家物质标准中心提供的茶叶样

品(GBW10016)进行质量控制。将消解液全部转移到 20 mL 容量瓶中,用超纯水定容,摇匀,0.45 μm 滤膜过滤,采用 ICP-MS 对消解液进行稀土元素浓度测定。

土壤稀土形态提取:采用 BCR 提取法对土壤稀土的各形态进行提取(汤嘉南等,2011),包括酸提取态(可交换态和碳酸盐结合态)稀土、可还原态(铁锰氧化物结合态)稀土、可氧化态(有机物及硫化物结合态)稀土和残渣态稀土等。用 ICP-OES 和 ICP-MS 对土壤稀土各形态含量进行测定。

土壤基本理化性质的测定参考《土壤农业化学分析方法》(鲁如坤,2000)。其中,土壤 pH 值采用水土比 2.5:1 电极法测定;土壤有机质含量采用低温外热-重铬酸钾比色法测定;土壤阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵法测定,操作过程中用凯氏定氮仪代替蒸馏装置;土壤碳、氮、硫元素的全量用元素分析仪(Vario EL III,Elementary company, Germany)测定;土壤质地组成采用激光粒度仪测定。

2.2 稀土元素对人体健康风险的评价

健康风险评价是指识别环境中可能的风险源,评价其与人体发生接触的暴露途径及定量评价暴露结果对人体健康产生危害的一种评价方法(杨刚等, 2010).环境中的稀土元素进入人体的主要途径包括经口直接摄入、呼吸空气摄入和人体皮肤接触摄入.由于本研究区域气候湿润,降水量丰富,年平均降水量达到 1519 mm (杨巧言, 2003),因此,空气中的尘埃比较少,当地居民通过皮肤接触和呼吸途径摄入的稀土元素较少.本研究参照美国环保局(USEPA)推荐的健康风险方法,主要考虑经口直接摄入的暴露途径,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 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), 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 (70 a), BW 为人体重量,一般采用标准体重 (60 kg), AT 为终生时间 ($365 \times 70 \text{ d}$) (Vilavert *et al.*, 2012).

2.3 数据分析

采用 ArcGIS10.0 软件绘制采样点和土壤稀土

含量分布图.测定数据利用 SPSS19.0 和 Excel2007 进行统计分析,其中,显著性差异分析采用单因素方差(ANOVA)法, LSD 进行检验 ($p < 0.05$);相关性分析结果用 Pearson 相关系数表示 ($p < 0.05$);采用富集系数(蔬菜中稀土元素含量与土壤可交换态、碳酸盐结合态和有机物结合态稀土元素总含量的比值)(李小飞等, 2013)来讨论稀土元素在土壤-蔬菜间的转移能力.

3 结果(Results)

3.1 稀土矿区土壤理化性质及稀土元素含量与配分模式

土壤 pH 值的变化范围为 3.30~7.23,平均值为 4.74,除样品 S3 外,其余土壤样品均呈酸性(表 1).土壤中阳离子交换量(CEC)的变化范围为 8.03~18.03 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值为 13.82 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$.所有样地的土壤质地组成主要以粉粒和砂粒为主,两者平均分别占质地组成的 62.97%和 33.14%,粘粒仅占 1.02%~11.78%.土壤有机质含量变化范围为 2.17~19.04 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,平均值为 13.81 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.总碳在 0.70~19.19 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 12.00 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$;总氮在 0.24~2.02 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 1.26 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,总硫在 0.18~0.63 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 0.28 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

表 1 土壤样品基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of the tested soils

土样号	pH	CEC/ ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	粘粒	粉粒	砂粒	有机质/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总氮/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总碳/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总硫/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
S0	3.35	8.78	1.40%	36.59%	62.01%	3.84	0.44	0.33	0.17
S1	3.30	8.53	2.66%	71.33%	26.01%	12.42	0.99	9.96	0.17
S2	4.23	14.63	8.15%	68.30%	23.55%	15.37	1.44	13.35	0.39
S3	7.23	18.03	11.78%	77.41%	10.81%	19.04	1.93	19.53	0.30
S4	5.34	14.78	10.68%	76.41%	10.81%	17.57	1.62	15.64	0.30
S5	4.58	16.78	4.31%	74.62%	21.07%	17.79	1.58	14.61	0.40
S6	4.23	9.28	6.41%	80.55%	13.04%	16.25	1.59	15.16	0.49
S7	4.58	16.78	4.31%	74.62%	21.07%	17.79	1.13	11.2	0.23
S8	4.26	18.03	2.86%	53.40%	43.74%	16.94	2.01	17.15	0.34
S9	5.44	11.28	4.68%	63.48%	31.84%	13.00	0.97	9.10	0.16
S10	4.40	14.53	5.83%	73.10%	21.07%	15.59	1.36	12.82	0.28
S11	5.16	17.28	5.86%	64.65%	29.49%	14.89	1.49	13.53	0.23
S12	4.67	17.68	6.18%	63.08%	30.74%	16.59	2.02	19.19	0.63
S13	4.93	17.78	2.13%	48.77%	49.10%	16.88	1.81	16.80	0.33
S14	3.94	11.53	2.11%	42.79%	55.10%	10.84	0.8	8.30	0.21
S15	5.19	15.28	4.51%	64.98%	30.51%	15.39	1.32	12.88	0.23
S16	5.12	17.78	3.85%	52.29%	56.14%	14.67	1.17	11.22	0.22
S17	5.67	17.78	3.00%	50.92%	46.28%	16.25	1.17	11.00	0.23
S18	5.36	11.53	3.76%	68.60%	27.64%	14.26	1.32	13.77	0.21

续表1

土样号	pH	CEC/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	粘粒	粉粒	砂粒	有机质/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	总氮/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	总碳/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	总硫/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
S19	3.46	8.03	6.19%	78.87%	14.94%	9.94	2.46	24.69	0.64
S20	4.03	8.78	3.37%	86.46%	10.17%	11.71	0.37	4.175	0.20
S21	5.03	10.03	2.09%	36.81%	61.10%	11.74	0.64	8.040	0.18
S22	5.83	13.03	4.04%	62.73%	32.23%	10.82	0.94	9.07	0.19
S23	4.03	8.78	3.37%	86.46%	10.17%	11.71	0.61	5.45	0.19
S24	5.67	9.53	1.02%	32.23%	66.75%	2.17	0.24	0.70	0.18

注: S0 表示矿渣。

经测定,24 个土壤样点稀土元素含量的分布情况见图 1.从图 1 可以看出,S1 样点的稀土元素含量最高,为 $1625.76 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;S20 样点的稀土元素含量最低,为 $538.73 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.24 个土壤样点稀土元素平均含量为 $976.94 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别是江西省土壤稀土元素含量背景值 ($211.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和全国背景值 ($187.60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,魏复盛等,1991) 的 4.53 倍和 5.09 倍.土壤样品中稀土元素钇(Y)含量最高,占稀土总量的 58.49%;其次是重稀土元素镝(Dy)和钆(Gd),这与龙南富钇重稀土矿主要元素含量基本一致(李永绣等,2010).研究区轻重稀土比值: $\text{LREE}/\text{HREE} = \sum([\text{La}] - [\text{Eu}]) / \sum([\text{Gd}] - [\text{Lu}] + [\text{Y}]) = 0.41$,说明该区域重稀土富集明显.

24 个土壤样点不同形态稀土元素含量从高到低的顺序为:铁锰氧化物结合态稀土(可还原态稀土)>有机物及硫化物结合态稀土(可氧化态稀土)>酸提取态稀土>残渣态稀土(图 2).对不同形态稀土元素含量与土壤理化指标进行相关性统计分析,结果表明,不同形态稀土元素与土壤各指标间的相关性是不同的(表 2).其中,pH 值与酸提取态稀土呈显著负相关($p < 0.01$),与可氧化态稀土呈显著正相关($p < 0.05$);CEC 与可氧化态稀土呈显著正相关($p < 0.01$);有机质、总氮和总碳均分别与可氧化态稀土和总稀土含量呈显著正相关($p < 0.01$),与残渣态稀土呈显著负相关($p < 0.01$).

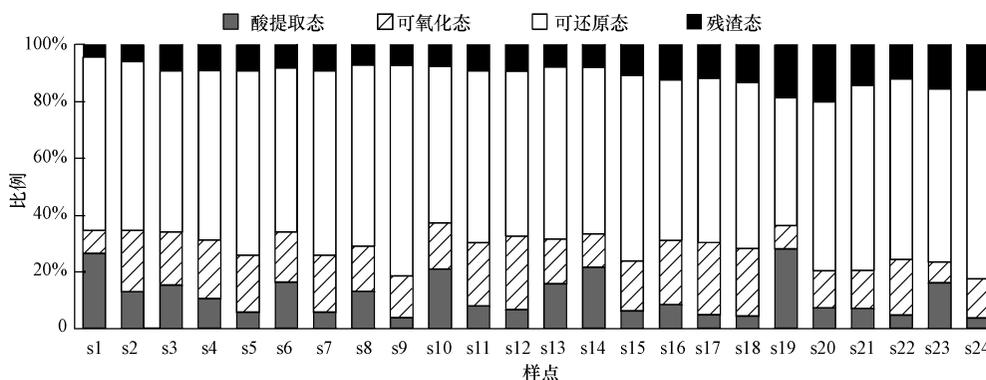


图 2 土壤中不同形态稀土元素的百分比

Fig.2 Percentages of the four fractions of rare earth elements in soils

表 2 不同稀土元素形态及总含量与土壤理化性质的 Pearson 相关性

Table 2 Relationships between rare earth elements content and soil physicochemical properties

土壤指标	酸提取态稀土	可氧化态稀土	可还原态稀土	残渣态稀土	稀土总含量
pH	-0.799 **	0.474 *	0.286	0.132	-0.203
CEC	-0.353	0.679 **	-0.009	-0.259	0.151
粘粒	0.128	0.294	-0.311	-0.209	0.469 *
粉粒	0.327	-0.076	-0.337	-0.038	0.294
砂粒	-0.310	0.046	0.312	0.081	-0.354
有机质	0.011	0.531 **	-0.143	-0.531 **	0.530 **
总氮	0.047	0.551 **	-0.156	-0.603 **	0.553 **
总碳	0.063	0.516 **	-0.140	-0.608 **	0.538 **
总硫	0.060	0.469 *	-0.256	-0.391	0.406 *

注: * 表示在 0.05 水平上显著相关, ** 表示在 0.01 水平上显著相关, $n = 24$.

3.2 矿区周边农作物的稀土元素含量及富集系数

研究区内的主要蔬菜有包菜 (*Brassica oleracea* var. *capitata*)、小白菜 (*Brassica chinensis*)、辣椒 (*Capsicum*)、西红柿 (*Fructus Lycopersici Esculenti*)、萝卜 (*Raphanus sativus* var.)、芋头 (*Colocasia*) 和紫芋 (*Ipomoea batatas* L), 粮食作物有水稻 (*Oryza sativa*)、红薯 (*Ipomoea batatas*) 等, 其稀土含量见表 3。由表可知, 研究区内农作物的稀土含量显著高于对照区, 不同蔬菜品种中的稀土元素含量差别较大。小白菜的稀土元素总含量最高, 为 $78.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 其次是萝卜, 稀土元素总含量为 $36.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 含量最低的为稻米, 为 $1.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。农作物样品中稀土元素钇 (Y) 含量最高, 含量第 2、第 3 高的稀土元素依

次是镝 (Dy) 和钆 (Gd), 这与龙南富钇重稀土矿区土壤样品的主要元素的丰度相一致。矿区中小白菜、萝卜、芋头的稀土元素含量均显著高于非矿区, 分别是对照的 136.43、63.53 和 5.49 倍。矿区中各农作物的稀土元素含量均高于我国 2005 年颁布的食品中污染物限量标准 (GB2762—2005) 中规定的蔬菜稀土限量 ($\leq 0.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。从表 3 可见, 矿区 10 种农作物的富集系数存在显著的差异, 从大到小依次为: 小白菜、萝卜、地瓜、红薯、包菜、紫芋、芋头、辣椒、西红柿和稻米。通过对 10 种农作物的富集系数进行聚类分析, 可将其分为 4 类: 第 1 类为富集系数最高的小白菜; 第 2 类为萝卜; 第 3 类为芋头、地瓜、包菜、紫芋和红薯; 第 4 类为辣椒、西红柿和稻米。

表 3 矿区、非矿区农作物可食部分和土壤中稀土元素含量及富集系数
Table 3 Concentrations of rare earth elements in the edible parts of crops and soils

采样区	样点	农作物		土壤		富集系数
		品种	稀土含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	稀土含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	有效态稀土/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	
非矿区	CK1	小白菜	0.58 ^a	237.37 ^a	51.93 ^a	0.01 ^a
	CK1	芋头	0.87 ^a	237.37 ^a	51.93 ^a	0.02 ^a
	CK2	萝卜	0.51 ^a	185.90 ^b	16.61 ^a	0.03 ^a
矿区	S3	包菜	14.50 ^a	1356.03 ^e	327.22 ^d	0.04 ^a
	S4	地瓜	8.59 ^a	1312.25 ^f	166.25 ^{ab}	0.05 ^a
	S8	小白菜	78.57 ^c	1180.71 ^c	390.10 ^d	0.20 ^c
	S13	萝卜	36.58 ^b	951.99 ^f	344.14 ^d	0.16 ^b
	S14	紫芋	10.87 ^a	1018.99 ^b	275.35 ^{cd}	0.04 ^a
	S15	稻米	1.04 ^a	861.62 ^d	202.18 ^{bc}	0.01 ^a
	S17	西红柿	1.55 ^a	650.93 ^b	207.00 ^a	0.01 ^a
	S18	红薯	16.30 ^a	661.15 ^a	327.39 ^{ab}	0.05 ^a
	S19	辣椒	1.75 ^a	687.18 ^a	166.31 ^{ab}	0.01 ^a
	S21	芋头	4.77 ^a	691.80 ^a	113.76 ^{ab}	0.04 ^a

注: 数据为平均值 ($n = 3$), 同列不同字母表示差异性显著 ($p < 0.05$)。

3.3 稀土元素的人体健康风险评价

从表 4 可以看出, 所调查矿区河水中的稀土元素浓度为 $55.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 是对照区河水稀土浓度的 8974.7 倍; 矿区井水中的稀土元素浓度为 $0.033 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 是对照区井水稀土元素浓度的 10.55 倍, 是自来水稀土元素浓度的 12.76 倍。说明矿区中农作物和饮用水的稀土元素浓度已经影响到当地居民的身体健康。实地调查该地区成人每年蔬菜、大米和饮用水的摄入量, 根据 US EPA (1989) 提出的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)。10 种农作物和井水的稀土元素日均摄入量的总和为 $295.33 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。小白菜摄入量最大, 为 $193.67 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 其次是萝卜 ($33.33 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)。从各农作物对终身

日平均摄入稀土元素的贡献来看, 小白菜和萝卜共占 76.92%, 贡献率最大。

表 4 矿区、非矿区周边水体中的稀土元素浓度

Table 4 Concentrations of rare earth elements and pH of water in mining and non-mining areas

采样区	水体类型	pH 值	稀土浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
矿区	河水	3.17±0.17 ^a	55.720±5.570 ^c
	沉淀池水	3.90±0.40 ^b	17.010±2.450 ^b
	井水	5.14±0.14 ^c	0.033±0.012 ^a
非矿区	河水	7.45±0.25 ^d	0.006±0.001 ^a
	自来水	7.20±0.22 ^d	0.026±0.001 ^a
	井水	7.70±0.40 ^d	0.003±0.001 ^a

注: 数据为平均值±标准差 ($n = 3$), 同列不同字母表示差异性显著 ($p < 0.05$)。

表5 矿区周边居民食用的农作物和井水的稀土元素含量

Table 5 Average daily intake dose of rare earth elements of local inhabitants in mining area

样品	平均含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	每年食用天数/ d	日食用量/ kg	日均摄入量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	所占比例
小白菜	78.57	180	0.30	193.67	65.61%
萝卜	36.58	100	0.20	33.33	11.31%
包菜	14.50	60	0.30	12.00	4.04%
紫芋	10.87	30	0.50	7.50	2.52%
地瓜	8.59	60	0.50	11.83	3.99%
芋头	4.77	60	0.75	9.83	3.32%
西红柿	1.55	60	0.10	0.50	0.14%
辣椒	1.75	180	0.05	0.67	0.24%
红薯	16.27	30	0.75	16.67	5.66%
稻米	1.04	365	0.50	8.67	2.79%
井水*	0.03	365	2.00	1.17	0.37%
总摄入量				295.33	100%

注: *井水稀土元素浓度单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4 讨论 (Discussion)

4.1 土壤和水体中稀土元素的来源

本研究区域为高钇型离子型稀土矿区,土壤中的稀土含量尤其是重稀土含量较高.矿产开采和冶炼是导致土壤稀土含量较高的主要因素,距离矿区越近,土壤中稀土含量越高(图1).土壤稀土含量与矿区距离呈显著的负相关关系(Li *et al.*, 2010).龙南稀土开采和冶炼采用原地浸矿工艺技术,因监管不到位、非法开采、没有相应的环保措施,致使矿渣和浸矿废水中稀土浓度较高,对周边土壤和水体造成了严重的污染.本研究发现,矿渣(S0)中稀土元素含量为 $423.90\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,为非矿区土壤稀土元素含量的2倍左右;沉淀池流出的废水中稀土元素浓度为 $17.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是非矿区河水稀土元素浓度的2740倍左右.由于原地浸矿工艺的浸矿剂使用量一般比池浸工艺要大,使矿体中残留有大量的浸矿剂,降低了土壤的pH值,导致土壤酸化极为严重.稀土元素有随水体的流动向低海拔区域和垂直方向发生迁移的趋势,导致矿区下游区域土壤和水体中稀土元素不断富集(温小军, 2012).由于浸矿废水中含有丰富的稀土元素,并且浸矿废水中残留的浸矿剂一方面使地表水、地下水严重酸化,另一方面浸矿剂在随淋滤水迁移的过程中可将残留的稀土或将下游矿体中的稀土带入到河沟溪水中(Wood, 1979; Lee *et al.*, 1992),导致矿区河流中稀土元素浓度奇高.本研究区域中,矿区河水稀土元素浓度为

$55.72\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是对照区河水的8974.7倍.长期受到重稀土元素污染的河流不仅没有鱼和虾,而且连青蛙也看不到一只.由于重稀土的垂直迁移能力较强(高效江等, 1997),导致地下水稀土元素污染严重,本研究采集到的矿区井水中稀土元素浓度为 $0.033\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,是对照区井水稀土元素浓度的10.54倍,自来水稀土元素浓度的12.76倍.

4.2 稀土元素形态及其影响因素

土壤中重金属不同形态含量受pH值、CEC、质地组成和有机质等多种因素影响(Fairbrother *et al.*, 2007; Eich-Greatorex *et al.*, 2007; 杨刚等, 2010),其中,pH值是影响土壤中稀土元素形态转化的敏感因素(Menon *et al.*, 2007; Antoniadis *et al.*, 2008).pH值越低,稀土元素的活性和生物有效性越高.随着浸矿酸性废水的输入,稀土矿区土壤酸性逐渐增强,其对稀土元素的专性吸附作用减弱,稀土元素具有从残渣态向活性态形式转化的趋势,从而导致残渣态稀土元素比率不断降低.有研究报道,赣南稀土矿区土壤中非残渣态稀土元素占总稀土元素含量的比率高达80%以上(高效江等, 2001).还有研究发现,外源稀土几乎不进入土壤晶形铁结合态和残渣态中(郭鹏然等, 2008).本研究土壤非残渣态稀土元素占总稀土元素含量的比率为89.47%.随着pH值的升高,土壤可给态稀土元素含量不断降低,pH值与交换态和碳酸盐结合态稀土元素呈显著负相关,相关系数为-0.7994(表3),说明pH值是影响土壤中可溶态稀土元素含量的主要因素.赣南年均

气温较高,降水量较大,土壤风化作用较强,导致土壤中游离铁氧化物较丰富,其与稀土元素作用容易形成铁锰氧化物结合态稀土,这是赣南地区土壤中铁锰氧化物结合态稀土元素比率较高的原因之一(刘书娟等, 1997; 高效江等, 1999). 土壤 CEC、有机质、总氮和总碳均分别与可氧化态稀土含量呈显著正相关,说明这些指标也是影响土壤稀土元素形态转化的主要因素.

4.3 不同蔬菜对稀土元素的富集作用

农作物的稀土含量受不同作物品种、土壤稀土总量及形态影响较大. 矿区土壤中稀土元素含量较高, 矿区周边河流、地下水稀土元素浓度也比非矿区高许多. 溶解态的稀土元素容易被植物吸收利用并转运到地上部(McLaughlin, 2001; 胡斌等, 2012). 本研究中, 矿区农作物中稀土元素含量较高, 尤其是小白菜和萝卜的稀土元素含量分别为 78.57 和 36.58 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 比一般农作物的正常稀土元素含量(0.0001~0.012 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 高出很多. 由于可交换态、碳酸盐结合态和有机物结合态稀土较易被生物所吸收利用, 因此, 本研究将其视为土壤的生物有效态稀土并利用其计算农作物对稀土的富集系数. 10 种农作物对生物可利用态稀土元素的富集系数差异较大, 其中, 小白菜和萝卜的富集系数最大, 分别为 0.20 和 0.16. 不同的农作物品种对土壤中稀土元素的吸收积累差异较大. 有研究表明, 叶菜类蔬菜的稀土元素含量较高, 尤其是植物幼小的叶片中稀土元素含量较高(徐星凯, 2005), 这与本研究发现的小白菜中稀土元素含量较高相类似. 萝卜、紫芋、红薯和芋头是块根类作物, 其稀土元素含量也较高. 有研究发现, 植物中 80% 以上的稀土富集在根部(邝炎华等, 1981; 朱永懿等, 1987). 西红柿、辣椒和大米中的稀土元素含量较低, 这与其他研究者的报道(徐星凯, 2005) 相类似.

4.4 稀土摄入对人体产生的健康风险

外源稀土进入土壤后, 99.5% 以上被土壤固相表面所吸附(Jones, 1997), 且绝大部分残留在土壤表层, 并不断地发生化学形态间的相互转化(刘书娟等, 1997; 梁涛等, 2009). 研究区域土壤酸性较强, 稀土元素的活性和生物有效性较高, 其容易被植物吸收和积累, 并通过食物链途径进入人体. 研究认为, 居民稀土元素摄入 70 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 为安全剂量, 亚临床损害剂量的临界值为 100~110 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ (朱为方等, 1997; Li *et al.*, 2013). 低剂量的稀土对

人体有益, 如可抑制肿瘤, 保护大脑神经(夏青等, 2012), 高剂量则相反. 人们摄入的稀土会在内脏、骨骼、脑部、头发和血液中蓄积(陈祖义, 2005; 陈祖义等, 2008), 对人体消化、呼吸、生殖、神经、血液和免疫等系统影响显著. 有研究报道, 矿区 0~3 岁幼儿头发中稀土元素含量是非矿区幼儿的 10.93 倍, 成年男性头发中的稀土元素含量高于成年女性, 且他们头发中的稀土平均含量均是标样人发的 10 倍左右(Wei *et al.*, 2013). 服用钆造影剂做髋关节置换手术的病人, 因手术前需要静脉注射钆化合物 3~8 d, 他们骨头中的 Gd 含量达 1.77 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 高出正常值的 1200 倍(Zaichick *et al.*, 2011); 稀土在骨组织中蓄积, 致使骨组织结构变化, 骨髓微核率增高, 并产生遗传毒性(陈祖义等, 2008). 江西稀土矿区儿童血液的稀土元素含量高于对照区的 1.73 倍(范广勤等, 2002). 稀土暴露人群摄入的稀土容易与血液发生一系列的物理化学反应, 引起血液临床指标发生病变, 端粒酶活性、S 与 G2/M 期人外周血单核细胞的百分比增加(Yu *et al.*, 2007). 长期接触 GdCl_3 会导致人类胚胎肝脏 L02 细胞的凋亡(Ye *et al.*, 2011).

许多研究者利用老鼠、蚯蚓等动物研究稀土元素对动物毒性的影响. 例如, 给老鼠腹腔注射 50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以体重计) 的 GdCl_3 , 将导致琥珀酸盐增加和糖原水平下降, 并出现肝损伤现象(Liao *et al.*, 2009). 当给每只鼠口服剂量为 58.3~116.7 mg 的稀土钇(Y) 时, 其排尿量减少 30% 以上, 肌酐排泄减少 10% 以上, 说明服用高剂量的稀土钇会改变肾小球的功能(Hayashi *et al.*, 2006). 鼠持续呼吸 Y_2O_3 等稀土氧化物, 会导致其肺部出现肺泡蛋白沉着症、肉芽肿和肺纤维化等现象(Takaya *et al.*, 2005). 在饮水中加入 5~2000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸钆, 3 个月后小鼠记忆保持率将下降(夏青等, 2012). 给鼠喂 Y^{3+} 浓度为 53.40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液 7 个月, 将检测到 789 个大脑基因表达, 其中, 507 个基因表达过度, 282 个表达过弱, 表明高浓度 Y^{3+} 会改变大脑基因表达, 使老鼠学习和记忆能力下降(Yang *et al.*, 2006). 蚯蚓的实验结果表明, 当土壤中钆含量升高到 1.0 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 蚯蚓体内钆富集量增加到 43.22 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 这时出现蚯蚓开始死亡的现象(吴晶, 2012).

本研究所的龙南矿区为重稀土矿区, 该区域土壤和水体中的稀土元素含量较高, 活性较强, 稀土元素容易从植物地下部向地上部迁移, 导致农作

物稀土元素含量非常高.重稀土较轻稀土更容易在大脑和骨骼里积蓄,且毒性更大.有研究表明,赣南矿区居民日均稀土元素摄入量达 6.0~6.7 mg 时,将导致人体的免疫球蛋白显著提高,而白蛋白显著低于对照区居民,矿区内儿童智商均数、记忆力低下(朱为方等,1997).矿区居民摄入高脂肪、高蛋白之后往往出现消化不良、腹泻、腹胀、厌食、虚弱和疲劳等现象(Zhu *et al.*, 2005).长期稀土暴露与当地白血病高发率密切相关(吴磊等,2003).龙南矿区居民通过农作物和井水摄入的稀土元素终身日均摄入量之和为 $295.33 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$,大大超过安全剂量和亚临床损害剂量的临界值,导致稀土元素在人体内不断累积,使该地区的人群面临着极高的健康风险.矿区居民食物中日均摄入量最大的蔬菜品种为小白菜和萝卜,它们对人群稀土元素的累积贡献最大,二者之和为 76.92%.小白菜易于种植、口感鲜嫩,是矿区种植面积最广、食用时间最长和消耗量最大的蔬菜.萝卜在当地也易于种植,且产量较高,它既是矿区居民的主要蔬菜品种,也是喂养牲畜的好饲料.可见,这两种蔬菜对当地居民健康构成的威胁极大,急需改变这种传统的种植模式和饮食结构,以降低由于食用这两种蔬菜导致的稀土元素对人体健康造成的危害.研究区内水体中的稀土元素浓度较高,稀土元素容易通过饮用水的途径进入人体,从而对人体健康造成威胁.赣南稀土矿区白血病发病率与常饮用含有稀土元素的河水关系密切(吴磊等,2003).因此,防治稀土元素对水体的污染也是减少稀土在人体中蓄积,降低稀土元素对人体健康威胁的一个重要途径.

5 结论(Conclusions)

1) 矿产开采和冶炼是土壤、水体和农作物稀土元素含量较高的主要原因.在调查的 24 个土壤样品中,稀土元素含量范围为 $538.73\sim 1625.76 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $976.94 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别是江西省和全国土壤稀土元素含量背景值的 4.53 倍和 5.09 倍.矿区河水和井水中的稀土元素浓度分别为 $55.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.033 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别为对照区河水和井水稀土元素浓度的 8974.7 倍和 10.55 倍.调查的 10 种农作物中,稀土元素的含量范围为 $1.04\sim 78.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中,小白菜和萝卜中的稀土元素含量较高,分别为 $78.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $36.58 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

2) 对矿区的稀土元素进行健康风险评价,发现

矿区居民通过农作物和井水摄入的稀土元素终身日均摄入量总和为 $295.33 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$,远高于稀土元素对人体亚临床损害剂量的临界值,说明稀土元素对矿区居民的身体健康造成了严重威胁.其中,小白菜和萝卜对矿区居民食物日均稀土元素摄入量贡献最大,二者贡献率之和达 76.92%.因此,建议当地居民少吃这两种蔬菜以降低稀土元素对人体产生的健康风险.

责任作者简介:黄益宗(1970—),男,博士,研究员,主要从事重金属在土壤-植物系统中的迁移、转化和积累研究,以及污染土壤修复技术、污染生态学等方面的研究,近年来在国内外核心期刊发表论文 140 余篇.

参考文献(References):

- 艾光华,周源,王勇. 2011. 江西稀土资源的开发利用现状与产业发展对策[J]. 稀土, 32(5): 97-101
- Antoniadis V, Robinson J S, Alloway B J. 2008. Effects of short-term pH fluctuations on cadmium, nickel, lead, and zinc availability to ryegrass in a sewage sludge-amended field [J]. *Chemosphere*, 71(4): 759-764
- 陈祖义. 2005. 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*, 21(4): 72-73; 80
- 陈祖义,朱旭东. 2008. 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*, 24(1): 88-91
- Diatloff E, Smith F W, Asher C J. 1995. Rareearth elements and plantgrowth: I. Effects of lanthanum and cerium on root elongation of corn and mungbean [J]. *Journal of Plant Nutrition*, 18(10): 1963-1976
- Eich-Greatorex S, Song T A, Øgaard A F, *et al.* 2007. Plant availability of inorganic and organic selenium fertiliser as influenced by soil organic matter content and pH [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 79(3): 221-231
- Fairbrother A, Wenstel R, Sappington K, *et al.* 2007. Framework for metals risk assessment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68(2): 145-227
- 范广勤,颜世铭,刘虎生,等. 2002. 稀土矿区儿童血中稀土负荷水平及影响因素[J]. *中国公共卫生*, 18(11): 1316-1317
- 高效江,王玉琦,章申,等. 1997. 赣南亚热带地球化学景观中稀土元素的分布和分异特征[J]. *应用基础与工程科学学报*, 5(1): 30-38
- 高效江,章申,王立军,等. 1999. 赣南稀土矿区环境地球化学景观中稀土元素的迁移特征[J]. *环境科学*, 20(3): 1-4
- 高效江,章申,王立军. 2001. 赣南富稀土矿区农田土壤中稀土元素的环境化学特征[J]. *土壤与环境*, 10(1): 11-13
- 高志强,周启星. 2011. 稀土矿露天开采过程的污染及对资源和生态环境的影响[J]. *生态学杂志*, 30(12): 2915-2922
- 郭鹏然,贾晓宇,段大成,等. 2008. 土壤中稀土元素的形态分析[J]. *分析化学*, 36(11): 1483-1487
- Hayashi S, Usuda K, Mitsui G, *et al.* 2006. Urinary yttrium excretion and effects of yttrium chloride on renal function in rats [J]. *Biological Trace Element Research*, 114(1/3): 225-235
- 胡斌,梁东丽,赵文龙,等. 2012. 土壤铜硒复合污染中金属形态转化

- 及其对生物有效性的影响[J].环境科学, 33(8): 2817-2823
- 金姝兰,黄益宗. 2013. 稀土元素对农田生态系统的影响研究进展[J].生态学报, 33(16): 4836-4845
- 金姝兰,黄益宗. 2014. 土壤中稀土元素的生态毒性研究进展[J].生态毒理学报, 9(2): 23-30
- Jones D L. 1997. Trivalent metal (Cr, Y, Rh, La, Pr, Gd) sorption in two acid soils and its consequences for bioremediation[J]. European Journal of Soil Science, 48(4): 697-702
- 邝炎华, 邓志群. 1981. 应用¹⁴¹Ce 示踪研究水稻对铈的吸收和分配规律[J].环境科学, 2(1): 40-44
- Lee J H, Byrne R H. 1992. Examination of comparative rareearth element complexation behavior using linear free-energy Relationships [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(3): 1127-1137
- 李金霞, 红梅, 殷秀琴. 2008. 包钢尾矿坝下风位土壤外源稀土累积及地球化学特征[J].稀土, 29(6): 57-62
- Li J X, Hong M, Yin X Q, et al. 2010. Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community [J]. Journal of Rare Earths, 28(6): 957-964
- Li X F, Chen Z B, Chen Z Q, et al. 2013. A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China[J]. Chemosphere, 93(6): 1240-1246
- 李小飞, 陈志彪, 张永贺, 等. 2013. 稀土矿区土壤和蔬菜稀土元素含量及其健康风险评价[J]. 环境科学学报, 33(3): 835-843
- 李永绣, 张玲, 周新木. 2010. 南方离子型稀土的资源 and 环境保护性开采模式[J].稀土, 31(2): 80-85
- 梁涛, 崇忠义, 宋文冲, 等. 2009. 土壤中 La 与 P 迁移的关联性初步研究[J].环境科学, 30(9): 2755-2760
- Liang T, Li K X, Wang L Q. 2014. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China [J]. Environmental Monitoring & Assessment, 186(3): 1499-1513
- Liao P Q, Wei L, Wu H F, et al. 2009. Biochemical effects of gadolinium chloride in rats liver and kidney studied by ¹H NMR metabolomics [J]. Journal of Rare Earths, 27(2): 280-287
- 廖新庚. 2011. 江西稀土产业发展战略研究[D].南昌:南昌大学
- 刘书娟, 王立军, 章申, 等. 1997. 长期喷施稀土对土壤-植物(小麦)系统中稀土元素分布、累积及运移的影响[J].应用生态学报, 8(1): 55-58
- 龙南县政府网. 2012. 龙南简介 [EB/OL]. 龙南: 龙南县政府. <http://www.jxln.gov.cn/lngk/lngj/>
- 鲁如坤. 2000. 土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社. 1-638
- McLaughlin M J. 2001. Ageing of metals in soils changes bioavailability [J]. Environmental Risk Assessment, 4: 1-6
- Menon M, Hermle S, Gunthardt-Goerg M S, et al. 2007. Effects of heavy metal soil pollution and acid rain on growth and water use efficiency of a young model forest ecosystem [J]. Plant and Soil, 297(1/2): 171-183
- 孙铁珩, 宋玉芳. 2002. 土壤污染的生态毒理诊断[J].环境科学学报, 22(6): 689-695
- Takaya M, Toya T, Takata A, et al. 2005. Biological effects of rare earth oxides to respiratory organs[J]. Eazoruru Kenkyu, 20(3): 207-212
- 汤嘉南, 彭娜, 涂常青, 等. 2011. BCR 法研究铜矿区周边农田重金属形态分布[J].嘉应学院学报(自然科学), 29(8): 51-54
- Vilavert L, Nadal M, Schuhmacher M, et al. 2012. Concentrations of metals in soils in the neighborhood of a hazardous waste incinerator: assessment of the temporal trends [J]. Biological Trace Element Research, 149(3): 435-442
- Wei B G, Li Y H, Li H R, et al. 2013. Rare earth elements in human hair from a mining area of China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 96: 118-123
- 魏复盛, 刘廷良, 滕恩江, 等. 1991. 我国土壤中稀土元素背景值特征[J].环境科学, 12(5): 78-82
- 温小军. 2012. 赣南稀土矿区土壤环境特征及稀土金属地球化学行为研究[D].昆明:云南大学
- Wood S A. 1979. The aqueous geochemistry of the rareearth elements and yttrium[J]. Chemical Geology, 82: 159-186
- 吴晶, 冯秀娟. 2012. 稀土元素对植物的生物有效性研究进展[J].中国资源综合利用, 30(4): 37-40
- 吴晶. 2012. 稀土钇的生物效应及其对浸矿剂硫酸铵的响应[D].赣州:江西理工大学
- 吴磊, 周跃平, 钟宏京. 2003. 赣南稀土矿区白血病例对照研究[J].中华流行病学杂志, 24(10): 879-882
- 夏青, 刘会雪, 杨晓达, 等. 2012. 稀土神经毒性研究[J].中国科学: 化学, 42(9): 1308-1314
- 徐星凯. 2005. 稀土元素在土壤-植物系统中行为与归宿的研究[J].农业环境科学学报, 24(增刊): 315-319
- 杨斌清. 2012. 江西稀土产业链 SWOT 分析研究[J].稀土, 33(4): 94-98
- 杨刚, 伍钧, 孙百晔, 等. 2010. 雅安市耕地土壤重金属健康风险评价[J].农业环境科学学报, 29(增刊): 74-79
- 杨巧言. 2003. 江西省自然地理志[M].北京:方志出版社
- Yang W D, Zhang P, Liu J S, et al. 2006. Effect of long-term intake of Y³⁺ in drinking water on gene expression in brains of rats [J]. Journal of Rare Earths, 24(3): 369-373
- Ye L H, Shi Z, Liu H X, et al. 2011. Gadolinium induced apoptosis of human embryo liver L02 cell line by ROS-mediated AIF pathways [J]. Journal of Rare Earths, 29(2): 178-184
- Yu L, Dai Y C, Yuan Z K, et al. 2007. Effects of rare earth elements on telomerase activity and apoptosis of human peripheral blood mononuclear cells [J]. Biological Trace Element Research, 116(1): 53-59
- Zaichick S, Zaichick V, Karandashev V, et al. 2011. Accumulation of rare earth elements in human bone within the lifespan [J]. Metallomics, 3(2): 186-194
- 中华人民共和国国务院新闻办公室. 2012. 《中国的稀土状况与政策》白皮书 [M/OL]. 北京: 人民出版社. http://www.gov.cn/jrzq/2012-06/20/content_2165524.htm
- 朱为方, 徐素琴, 邵萍萍, 等. 1997. 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, 17(1): 63-66
- Zhu W F, Xu S Q, Shao P P, et al. 2005. Investigation on liver function among population in high background of rare earth area in South China [J]. Biological Trace Element Research, 104(1): 1-8
- 朱永懿, 陈景信, 宋桂芝. 1987. 小麦对稀土元素吸收、分布及积累规律的研究[J].中国稀土学报, 5(2): 61-65