

## 实验技术与方法

我国三省典型稀土矿区和非矿区居民日常饮水中  
稀土元素含量调查及比较研究楼敏涵<sup>1,2</sup>,王彝白纳<sup>1</sup>,隋海霞<sup>1</sup>,毛伟峰<sup>1</sup>,张磊<sup>1</sup>,刘兆平<sup>1</sup>,王茵<sup>2</sup>,雍凌<sup>1</sup>,宋雁<sup>1</sup>

(1. 国家食品安全风险评估中心,北京 100022;

2. 杭州医学院,浙江 杭州 310019)

**摘要:**目的 了解我国山东、广东和江西三省典型稀土矿区居民日常饮水中稀土元素(Rare earth elements, REEs)含量及分布规律,并与非矿区进行比较。方法 选择山东、广东和江西三省的典型稀土矿区及非矿区居民,采用双份饭方法开展连续3 d 24 h膳食调查,收集受访者每天饮水样本。采用电感耦合等离子质谱法测定饮水样本中镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、钪(Sc)、钇(Y)16种REEs含量。结果 矿区和非矿区饮水各REEs检出率范围分别为12.98%~86.64%和1.07%~69.04%。矿区饮水中总REEs含量均值为6.974 μg/L,以Ce、La、Nd、Y、Sc、Pr为主(约占总REEs的90%),最大值为178.290 μg/L。非矿区饮水中总REE含量均值为0.772 μg/L,显著低于矿区饮水总REEs水平( $P<0.05$ );除Tb、Ho、Tm外,矿区饮水中各种REE的含量均显著高于非矿区( $P<0.05$ )。广东、江西两省矿区饮水中总REEs平均含量高于非矿区( $P<0.05$ ),分别为非矿区饮水中REEs含量的90倍和2倍。山东矿区饮水总REEs含量均值虽高于非矿区,但差异无统计学意义( $P>0.05$ )。结论 我国三个主要稀土矿区居民饮水中REEs含量普遍高于非矿区,应进一步开展矿区居民饮水REEs暴露风险评估,分析矿区居民饮水安全性。

**关键词:**稀土元素;稀土矿区;双份饭;饮水

中图分类号: 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2021)06-0771-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2021.06.023

**Investigation of rare earth elements in drinking water of typical rare earth mining  
and non-mining areas in three provinces of China**

LOU Minhan<sup>1,2</sup>, WANG Yibaina<sup>1</sup>, SUI Haixia<sup>1</sup>, MAO Weifeng<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup>,LIU Zhaoping<sup>1</sup>, WANG Yin<sup>2</sup>, YONG Ling<sup>1</sup>, SONG Yan<sup>1</sup>

(1. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China;

2. Hangzhou Medical College, Zhejiang Hangzhou 310019, China)

**Abstract: Objective** To explore the concentrations of rare earth elements (Rare earth elements, REEs) in drinking water in rare earth mining and non-mining areas in Shandong, Guangdong, and Jiangxi provinces of China. **Methods** Typical rare earth mining areas and 3 non-mining areas in the 3 provinces were selected for investigation. Drinking water of people in mining areas and non-mining areas were collected for 3 consecutive days by duplicate portion method. The contents of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y in water samples were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Results** The detection rate of each REEs in drinking water of mining and non-mining area was 12.98% to 86.64% and 1.07% to 69.04%, respectively. The average content of total REEs in drinking water in the mining area was 6.974 μg/L, with the maximum of 178.290 μg/L. The main elements were Ce, La, Nd, Y, Sc and Pr ( $\approx 90.0\%$ ). The average content of total REEs in drinking water in non-mining area was 0.772 μg/L, significantly lower than that in mining area ( $P<0.05$ ); except for Tb, Ho and Tm, the contents of other REEs in drinking water from mining areas were significantly higher than those from non-mining areas ( $P<0.05$ ). The total REEs contents in drinking water of mining areas in Guangdong and Jiangxi provinces were higher than that of non-mining

收稿日期:2021-09-16

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1603103);国家自然科学基金(82073559)

作者简介:楼敏涵 女 硕士生 研究方向为新食品原料安全性评估 E-mail:louminhan@zjams.com.cn

通信作者:雍凌 女 副研究员 研究方向为食品安全风险评估 E-mail:yongling@cfsa.net.cn

宋雁 女 研究员 研究方向为食品安全风险评估 E-mail:songyan@cfsa.net.cn

areas ( $P < 0.05$ ), which were 90 times and 2 times of those of non-mining areas in average respectively. The average content of total REEs in drinking water of mining area in Shandong was higher than that of non-mining area, but with no statistical difference ( $P > 0.05$ ). **Conclusion** The contents of REEs in drinking water of mining area are higher than that of non-mining areas. Risk assessment of REEs exposure by drinking water should be further carried out for residents in mining areas.

**Key words:** Rare earth element; rare earth mining area; duplicate portion study; drinking water

稀土元素 (Rare earth elements, REEs) 是自然界 15 种镧系元素, 以及与镧系元素密切相关的钇 (Y) 和钪 (Sc), 共 17 种元素的总称。其中镧系元素包括镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb)、镱 (Lu) 元素。其中轻稀土元素 (Light rare earth elements, LREEs) 指 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu, 其余则为重稀土元素 (Heavy rare earth elements, HREEs)。多年来, REEs 已在金属冶炼、农业、军事及医疗领域广泛应用, 是各国重要的战略资源, 我国 REEs 资源丰富, 储量位居世界第一, 轻、重稀土矿种类齐全, 是全球唯一拥有全部 17 种 REEs 矿产的国家<sup>[1-2]</sup>。

我国以全球已探明 REEs 储量的 36% 来满足全球 90% 的需求<sup>[3]</sup>, 开采量大, 前期开采工艺及环保措施不到位, 导致矿区水体受采矿废水等污染。研究表明, 金属冶炼后排放的工业废水和 REEs 开采后尾矿、废渣中含有大量 REEs, 随着污水排放和雨水冲淋都会造成水体中含量不断累积<sup>[4]</sup>。除工业污染外, 农用稀土微肥的使用也造成 REEs 在土壤表层不断累积, 吸附于土壤形成沉积物, 并通过灌溉和自然降雨进入自然水体。近年来医用基造影剂在磁共振成像检查中的频繁使用, 也导致了水污染系统的污染加剧<sup>[5-7]</sup>。

我国自 20 世纪 80 年代以来, 在国内几大矿区长期进行开采作业, 对矿区周边水体污染是否影响到当地居民饮水安全尚未可知。因此, 本研究针对我国多个不同类型 REEs 矿区和非矿区居民日常饮水中的 16 种 REEs 含量水平开展调查, 分析、比较各地居民饮水中各 REE 及总 REEs 的含量差异及分布特征, 以期对矿区及非矿区居民饮水 REEs 暴露及风险评估提供科学依据。

## 1 方法

### 1.1 调查点选择

调查点选择具有代表性的山东微山稀土矿 (氟碳镧铈矿)、广东粤西稀土矿 (独居石矿) 和江西赣州龙南稀土矿 (离子吸附型稀土矿), 涵盖了我国多种矿型; 对照区选自各省的非矿区, 依次为山东微山县两城镇、广东电白县龙山镇及江西赣州安远县

版石镇。

### 1.2 采样方法

采用双份份法进行采样, 在各矿区与对照区分别选择 30~35 户居住史不少于 5 年的住户, 每户选择 1 人参与调查, 且排除矿工。调查对象男女各半, 年龄为 18~45 周岁, 均签署知情同意书, 接受基本信息和既往病史调查; 期间按日常习惯饮水, 连续 3 d 每日收集与实际饮水等质、等量的一份作为饮水样本, 摇匀后分装至离心管中供检测。

### 1.3 仪器和试剂

所用仪器包括电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Thermo Scientific ICAP-Q 系列)、电子天平 (感量为 0.1 mg 和 1 mg, 美国奥豪斯公司)、50 °C ~ 200 °C 控温电热板 (华仪行 (北京) 科技有限公司) 等。

所用试剂包括硝酸 (美国默克公司, 优纯级)、高纯氩气 (>99.999%)、GB/T 6682 规定的一级水、REEs 储备液 (北京北纳创联生物技术研究院, 分析纯)、内标储备液 [铑 (Rh)、铟 (In)、铼 (Re), 北京北纳创联生物技术研究院, 分析纯]、仪器调谐储备液 [锂 (Li)、钴 (Co)、钡 (Ba)、铊 (Tl), 北京北纳创联生物技术研究院, 分析纯] 等。

### 1.4 检测方法

采用《2014 年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》<sup>[8]</sup> 规定的电感耦合等离子体质谱法检测, 参考条件: 射频功率 1 350 W, 等离子体气流量 15 L/min, 辅助气流量 1.0 L/min, 载气流量 1.14 L/min, 雾化室温度 2 °C, 雾化器耐盐型, 采集模式 Spectrum, 测定点数 3, 自动重复检测 3 次。在线引入内标 (Rh、In、Re) 进行质量控制。各稀土元素检出限 ( $\mu\text{g/L}$ ) 分别为: Sc 0.01, Y 0.01, La 0.0064, Ce 0.0006, Pr 0.01, Nd 0.01, Sm 0.008, Eu 0.01, Gd 0.01, Tb 0.01, Dy 0.01, Ho 0.01, Er 0.01, Tm 0.01, Yb 0.01, Lu 0.01。元素 Pm 主要由某些元素裂变产生, 且具有放射性, 目前没有稳定同位素, 现行标准检测方法中不测定该元素, 因此仅测定 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc 和 Y 这 16 种稀土元素。

### 1.5 数据处理和统计分析

参考世界卫生组织关于“食品中低水平污染

物可信评价”中对污染物未检出数据的处理原则<sup>[9]</sup>,若未检出率 $\leq 60\%$ ,未检出结果赋值为检测限的 $1/2$ ;未检出率 $>60\%$ ,则未检出结果赋值为检测限。

本研究数据运用 SPSS 26.0 软件对各组数据进行分析。由于数据呈明显的偏态分布,且方差不齐,故采用 Mann-Whitney  $U$  检验对数据进行分析,检验水准取  $\alpha = 0.05$ 。

## 2 结果

### 2.1 饮水中 REEs 的检出率

本研究共采集 189 名调查对象的 3 d 饮水样品 534 份,其中矿区水样 253 份,非矿区水样 281 份。矿区饮水 16 种 REEs 检出率范围为 12.98% ~ 86.64%,非矿区饮水各 REE 检出率为 1.07% ~ 69.04%。矿区与非矿区检出率较高的三种 REEs 分别为  $Ce > Y > Gd$  和  $Ce > Sc > Sm$ 。各省矿区与非矿区各 REEs 检出情况如表 1 所示。

表 1 各地居民饮水中 16 种 REE 检出率(%)

Table 1 Detection rate of 16 REEs in drinking water of each area (%)

元素	全国矿区	全国非矿区	山东矿区	山东非矿区	广东矿区	广东非矿区	江西矿区	江西非矿区
Sc	63.36	45.20	58.95	89.25	77.53	6.86	52.56	43.02
Y	71.37	14.23	48.42	10.75	83.15	22.55	85.90	8.14
La	61.45	24.20	10.53	1.08	92.13	60.78	88.46	5.81
Ce	86.64	69.04	89.47	96.77	100.00	99.02	67.95	3.49
Pr	43.89	6.05	3.16	0.00	77.53	15.69	55.13	1.16
Nd	61.45	24.20	9.47	1.08	89.89	43.14	92.31	26.74
Sm	55.73	42.35	6.32	0.00	98.88	100.00	66.67	19.77
Eu	43.89	31.67	63.16	86.02	50.56	2.94	12.82	6.98
Gd	65.65	36.65	68.42	80.65	64.04	24.51	64.10	3.49
Tb	13.36	1.07	4.21	0.00	34.83	2.94	0.00	0.00
Dy	33.59	1.42	6.32	0.00	57.30	3.92	39.74	0.00
Ho	16.79	1.78	5.26	1.08	43.82	3.92	0.00	0.00
Er	29.39	1.42	6.32	0.00	59.55	3.92	23.08	0.00
Tm	12.98	6.41	5.26	1.08	32.58	16.67	0.00	0.00
Yb	37.02	2.14	6.32	0.00	74.16	4.90	32.05	1.16
Lu	33.21	8.54	5.26	1.08	89.89	22.55	2.56	0.00

### 2.2 矿区与非矿区居民饮水中 REEs 含量比较

将所有矿区居民和所有非矿区居民饮水中 REEs 含量数据进行分析比较。矿区居民饮水总 REEs 含量显著高于非矿区 ( $P < 0.05$ )。矿区和非矿区居民饮水中含量由高到低分别为  $Ce$ 、 $La$ 、 $Nd$ 、 $Y$ 、

$Sc$ 、 $Pr$  和  $Ce$ 、 $Sc$ 、 $La$ 、 $Pr$ 、 $Tb$ 、 $Nd$ ,约占矿区、非矿区居民饮水总 REEs 含量的 90.43% 和 86.69%。除  $Tb$ 、 $Ho$ 、 $Tm$  外,矿区居民饮水中 13 种 REEs 含量显著高于非矿区 ( $P < 0.05$ ),且矿区轻、重稀土总量均显著高于非矿区 ( $P < 0.05$ ),见表 2。

表 2 矿区与非矿区居民饮水中 16 种 REE 含量( $\mu\text{g/L}$ )

Table 2 Contents of 16 REEs in drinking water of mining and non-mining areas ( $\mu\text{g/L}$ )

元素	矿区					非矿区					$P^*$
	平均值	标准差	$P50$	$P90$	最大值	平均值	标准差	$P50$	$P90$	最大值	
Sc	0.533	0.961	0.049	2.080	5.210	0.274	0.421	0.049	0.901	2.950	0.005
Y	0.587	2.384	0.038	0.527	23.053	0.013	0.019	0.008	0.016	0.199	0.000
La	1.368	5.406	0.069	1.137	34.142	0.024	0.029	0.019	0.027	0.259	0.000
Ce	2.201	8.860	0.443	1.486	63.845	0.325	0.541	0.058	0.954	4.190	0.000
Pr	0.331	1.382	0.042	0.233	9.685	0.019	0.016	0.010	0.042	0.053	0.000
Nd	1.286	5.611	0.054	0.784	39.843	0.014	0.023	0.010	0.021	0.231	0.000
Sm	0.188	0.793	0.010	0.119	5.673	0.009	0.003	0.010	0.010	0.042	0.000
Eu	0.048	0.150	0.014	0.065	1.038	0.013	0.009	0.011	0.016	0.114	0.008
Gd	0.130	0.515	0.013	0.092	3.758	0.010	0.005	0.009	0.014	0.043	0.000
Tb	0.026	0.059	0.010	0.032	0.466	0.014	0.012	0.010	0.032	0.032	0.360
Dy	0.093	0.364	0.010	0.059	3.168	0.011	0.007	0.010	0.020	0.033	0.000
Ho	0.028	0.076	0.010	0.028	0.720	0.013	0.011	0.010	0.028	0.280	0.202
Er	0.063	0.242	0.012	0.046	2.241	0.010	0.005	0.010	0.015	0.025	0.000
Tm	0.018	0.033	0.010	0.025	0.252	0.012	0.009	0.010	0.025	0.025	0.603
Yb	0.060	0.234	0.010	0.046	1.646	0.008	0.007	0.010	0.010	0.031	0.002
Lu	0.014	0.034	0.005	0.015	0.249	0.006	0.007	0.002	0.015	0.015	0.000
LREEs	5.422	21.677	0.786	3.351	154.694	0.402	0.541	0.144	1.006	4.257	0.000
HREEs	1.552	3.948	0.413	3.054	35.332	0.369	0.404	0.216	0.956	2.985	0.006
$\sum REEs$	6.974	25.241	1.250	5.294	178.290	0.772	0.764	0.424	1.826	4.938	0.000

注: \*  $P < 0.05$ ,即矿区与非矿区居民饮水中 REEs 含量有显著性差异

### 2.3 各省矿区与非矿区居民饮水总 REEs 含量比较

将各省的矿区与本省内的非矿区居民饮水中 REEs 含量数据分别进行比较。江西矿区居民饮水总 REEs 含量均值是非矿区的 2 倍 ( $P < 0.05$ )。广东矿区居民饮水总 REEs 含量均值是非矿区的 90 倍 ( $P < 0.05$ )。广东矿区饮水总 REEs 含量的中位数远小于平均值(图 1),可见广东矿区部分居民饮水中 REEs 含量较高。山东省矿区居民饮水总 REEs 含量平均值和中位数均高于非矿区,但差异无统计学意义 ( $P > 0.05$ )。与山东及江西矿区饮水 REEs 总量相比,广东矿区总 REEs 含量分别为二者的 8 倍和 17 倍。

### 2.4 各省矿区与非矿区居民饮水中不同 REE 含量比较

山东矿区居民饮水中 Y、La、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Yb 含量均显著高于非矿区 ( $P < 0.05$ ), Ce、Gd 含量则显著低于非矿区 ( $P < 0.05$ )。广东矿区饮水中各 REEs 含量均显著高于非矿区 ( $P < 0.05$ )。江西矿区饮水样品中除 Sc、Eu、Tb、Ho、Tm、Lu 外,其他 REEs 含量均显著高于非矿区 ( $P < 0.05$ ),见表 3。

从元素分布上看,广东矿区与非矿区饮水中含量最高的 5 种 REEs 分别为 Ce>La>Nd>Y>Pr 和 Ce>La>Nd>Y>Sm,分别占其 REEs 总量的 89.95% 和 52.32%。山东矿区与非矿区居民饮水则以 Sc、Ce

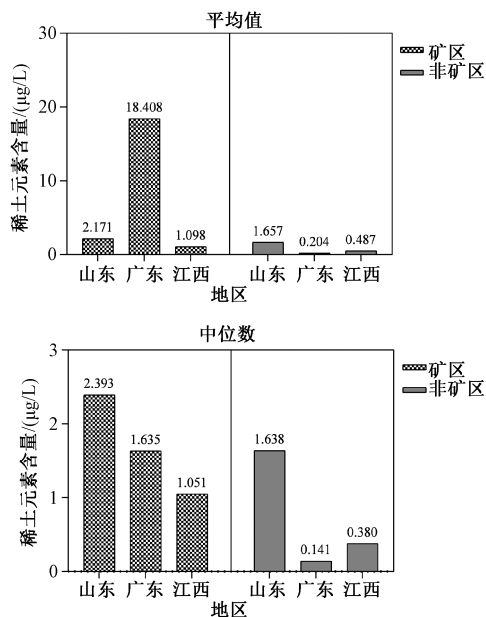


图 1 三省矿区与非矿区居民饮水中总 REEs 含量的平均值和中位数(µg/L)  
Figure 1 Averages and medians of total REEs contents in drinking water of mining and non-mining areas in three provinces of China (µg/L)

为主,占其 REEs 总量的 92.49% 和 93.76%;山东矿区饮水中 Sc 含量显著高于非矿区 ( $P < 0.05$ )。江西矿区饮水中含量最高的 REEs 依次为 La>Nd>Sc>Ce>Y,占其 REEs 总量的 73.57%;非矿区居民饮水中则 Sc 含量最高。具体含量分布见图 2。

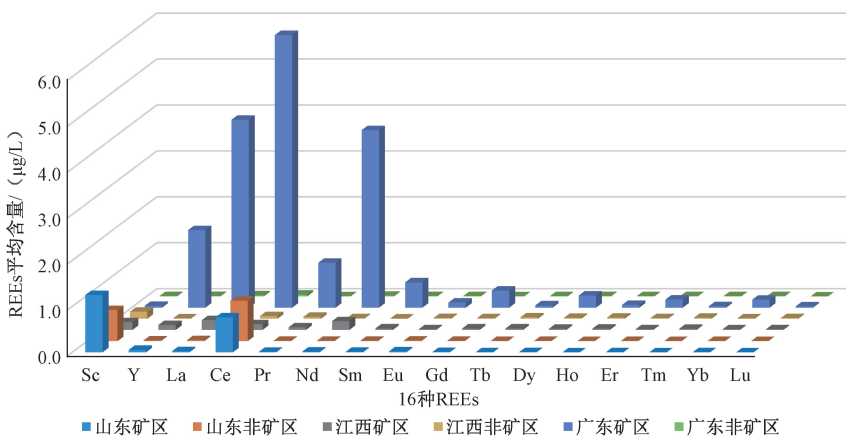


图 2 各地区矿区与非矿区居民饮水中 16 种 REEs 平均含量分布  
Figure 2 Average contents of 16 REEs in drinking water of different areas

另从各地轻、重稀土总量来看,广东、江西两省矿区轻、重稀土总量均显著高于相应的非矿区 ( $P < 0.05$ );山东省矿区轻、重稀土总量与非矿区相比无显著差异 ( $P > 0.05$ )。广东轻稀土矿区居民饮水表现出显著的 LREEs 富集 ( $L/H > 1$ )。

### 3 讨论

本研究采集我国具有代表性的山东、广东和江西三省典型稀土矿区及作为对照的非矿区居民日常饮水样品 534 份,对其中 16 种 REEs 含量进行测定,共获得含量数据 8 832 份;对各 REEs 和不同地区 REEs 含量分布情况进行分析比较,为评估我

表3 各地居民饮水中16种REEs平均含量( $\mu\text{g/L}$ )Table 3 Average contents of 16 REEs in drinking water of different areas ( $\mu\text{g/L}$ )

元素		山东矿区	山东非矿区	<i>P</i>	广东矿区	广东非矿区	<i>P</i>	江西矿区	江西非矿区	<i>P</i>
Sc	A	1.247±1.272	0.674±0.512	0.116	0.040±0.062	0.010±0.002	0.000	0.171±0.164	0.153±0.166	0.262
	B	5.210	2.950		0.339	0.021		0.886	0.815	
Y	A	0.052±0.136	0.015±0.001	0.000	1.688±4.037	0.013±0.028	0.000	0.108±0.091	0.011±0.014	0.000
	B	0.930	0.021		23.053	0.199		0.515	0.113	
La	A	0.025±0.026	0.020±0.001	0.006	4.091±9.067	0.026±0.039	0.000	0.212±0.137	0.025±0.029	0.000
	B	0.259	0.023		35.142	0.191		0.743	0.259	
Ce	A	0.762±0.472	0.879±0.648	0.041	5.935±15.141	0.042±0.084	0.000	0.125±0.080	0.061±0.020	0.000
	B	3.130	4.190		63.845	0.496		0.401	0.217	
Pr	A	0.010±0.003	0.020±0.000	0.085	0.978±2.340	0.007±0.008	0.000	0.057±0.022	0.042±0.005	0.000
	B	0.042	0.020		9.685	0.053		0.166	0.046	
Nd	A	0.0139±0.016	0.010±0.001	0.010	3.866±9.515	0.016±0.028	0.000	0.191±0.127	0.015±0.028	0.000
	B	0.124	0.016		39.843	0.2078		0.655	0.231	
Sm	A	0.011±0.003	0.010±0.000	0.014	0.550±1.3460	0.011±0.003	0.000	0.032±0.025	0.005±0.002	0.000
	B	0.034	0.010		5.673	0.042		0.123	0.018	
Eu	A	0.022±0.036	0.013±0.007	0.068	0.110±0.255	0.010±0.001	0.000	0.015±0.012	0.017±0.015	0.246
	B	0.190	0.159		1.038	0.016		0.029	0.114	
Gd	A	0.007±0.007	0.008±0.005	0.031	0.373±0.871	0.007±0.006	0.000	0.032±0.019	0.014±0.000	0.000
	B	0.050	0.033		3.758	0.043		0.098	0.016	
Tb	A	0.003±0.001	0.003±0.000	0.046	0.049±0.100	0.010±0.000	0.000	0.032±0.000	0.032±0.000	1.000
	B	0.009	0.003		0.466	0.013		0.032	0.032	
Dy	A	0.006±0.007	0.004±0.000	0.014	0.263±0.616	0.010±0.003	0.000	0.026±0.011	0.020±0.000	0.000
	B	0.058	0.004		3.168	0.033		0.083	0.020	
Ho	A	0.002±0.002	0.002±0.000	0.025	0.060±0.129	0.010±0.001	0.000	0.028±0.000	0.028±0.000	1.000
	B	0.015	0.002		0.720	0.0140		0.028	0.028	
Er	A	0.004±0.006	0.003±0.000	0.014	0.176±0.410	0.010±0.002	0.000	0.017±0.005	0.015±0.000	0.000
	B	0.044	0.003		2.241	0.025		0.045	0.015	
Tm	A	0.002±0.001	0.002±0.000	0.099	0.03048±0.055	0.010±0.000	0.0291	0.025±0.000	0.025±0.000	1.000
	B	0.006	0.002		0.252	0.013		0.025	0.025	
Yb	A	0.004±0.004	0.003±0.000	0.014	0.174±0.394	0.010±0.002	0.000	0.012±0.005	0.010±0.001	0.000
	B	0.032	0.003		1.646	0.031		0.033	0.017	
Lu	A	0.002±0.000	0.002±0.000	0.099	0.027±0.058	0.001±0.001	0.000	0.015±0.001	0.015±0.000	0.136
	B	0.005	0.002		0.249	0.003		0.019	0.015	
轻稀土	A	0.843±0.488	0.942±0.647	0.118	15.530±36.704	0.112±0.152	0.000	0.632±0.376	0.164±0.077	0.000
	B	3.190	4.257		154.694	1.006		2.108	0.722	
重稀土	A	1.328±1.336	0.715±0.511	0.225	2.878±6.674	0.092±0.041	0.000	0.465±0.228	0.323±0.167	0.000
	B	5.245	2.985		35.332	0.383		1.294	0.982	
L/H		0.635	1.317		5.396	1.207		1.359	0.509	

注:A表示均值与标准差( $\bar{x}\pm s$ );B表示最大值; $P<0.05$ 即矿区与非矿区居民饮水中REEs含量有显著性差异;L/H表示LREEs与HREEs含量的比值

国稀土矿区水污染情况及居民REEs暴露风险提供了数据支持。本次研究经双份饭法采集居民直接入口的饮水,包括地表水、井水、自来水、瓶(桶)装水等多种来源,且同样经过居民自行煮沸、过滤等饮用前处理,相比其他研究单纯采集水源或自来水等样品更能反映出居民饮水的实际状况,具有较高的可信度。

从整体情况来看,此次调查的所有饮水样品中,矿区各REE检出率均高于非矿区。矿区饮水中检出率最高的元素依次为Ce、Y、Gd,非矿区饮水中检出率最高的元素为Ce、Sc、Sm,而非矿区饮水中Gd元素的检出率仅次于Sm,达到36.65%。结合上述元素含量来看,矿区与非矿区饮水中检出率较高的Ce、Sc元素,其含量也较高,分列矿区饮水主要

REEs含量第1和第5,在非矿区饮水各REEs中位列第1、第2。与之相反的是,Gd元素虽然在矿区和非矿区居民饮水中检出率较高(分别为65.65%和36.65%),但其含量普遍较低,分别占矿区与非矿区居民饮水总REEs的1.87%和1.23%。Gd被用作核磁共振造影剂已有多数,BIRKA等<sup>[10]</sup>研究证实,Gd基造影剂在地表水中的含量对饮水中人为性Gd污染有直接影响。在德国柏林、杜塞尔多夫自来水中,人为造成的Gd污染占总Gd含量的85%~99%;在慕尼黑地区自来水中这种人为性Gd元素占总Gd含量的91%,表明浅层地下水受到了人为因素所致的Gd污染<sup>[11]</sup>。以上研究提示人为性REEs污染对生态环境造成负面影响,并逐渐影响生活饮水安全,应引起足够的重视。本研究中Gd元素含量较

低,可能是由于采样地点均为农村地区,受造影剂影响相对较小。为掌握我国居民饮水中人为性 REEs 污染情况,应进一步对居民饮水及其水源中人为性 REEs 污染情况进行监测。

从 REEs 含量来看,山东、广东、江西矿区居民饮水中总 REEs 均值分别为 2.171、18.408、1.098  $\mu\text{g/L}$ ,是文献报道的世界主要河流清洁水体总 REEs 均值<sup>[12]</sup>(0.745  $\mu\text{g/L}$ )的 3.25、1.5 倍;而对于非矿区来说,除山东居民饮水总 REEs 含量(1.657  $\mu\text{g/L}$ )高于世界主要河流清洁水体总 REEs 均值外,广东、江西居民饮水总 REEs 含量均较低(0.204、0.487  $\mu\text{g/L}$ )。

蒋婷婷<sup>[13]</sup>对山东微山稀土矿的稀土配分模式进行分析,认为该矿主要稀土元素为 Ce、La、Nd、Pr 四种 LREEs,而本研究中该矿区居民饮水各 REEs 含量和检出率均未表现出上述特征。从含量来看,本研究中山东矿区居民饮水所含 Ce、La、Nd、Pr 元素分列 16 种 REEs 含量的第 2、4、6、8 位,La、Nd 元素含量显著高于非矿区,Pr 元素含量与非矿区相比差异无统计学意义,而 Ce 元素含量显著低于非矿区;从 REEs 检出率来看,矿区饮水中 La、Nd、Pr 元素的检出率(10.53%、9.47%、3.16%)高于非矿区(1.08%、1.08%、0.00%),而 Ce 元素检出率(89.47%)略低于非矿区(96.77%)。有研究表明,饮水中各 REEs 分布受多种因素影响,据罗建美等<sup>[14]</sup>和曹心德等<sup>[15]</sup>团队研究表明,水中溶解态 REEs 含量受水体 pH 值、离子含量、氧化还原电位、人为作用、自然岩层风化等因素影响,致使 REEs 在水体中的分布与其他自然环境中不一致;NOACK 等<sup>[16]</sup>分析了 281 份地下水的 REEs 含量,认为水体 pH 值对溶解态 REEs 含量的影响最大,溶解态 REEs 含量随 pH 值减小而不断增加。因此,采样点周边环境、水体 pH 值、人类活动等都可能致山东微山稀土矿区居民饮水中 REEs 含量与当地土壤中 REEs 的分布不同,也可能是山东矿区居民饮水中 Ce 元素含量低于非矿区的原因之一。

江西龙南离子吸附型稀土矿为典型高钇型重稀土矿,温小军<sup>[17]</sup>认为龙南矿区土壤中稀土元素 Y 多以氧化物形式存在,占总稀土氧化物含量的 57.55%。受酸雨溶淋和降雨量等因素影响,该矿区水体中溶解态稀土总量增加。于扬等<sup>[18]</sup>认为,江西龙南矿区周边水体中溶解态 REEs 含量较赣江上游水体溶解态 REEs 高,为离子吸附型稀土矿山开采引发的特殊问题。本研究对江西赣南矿区居民饮水分析后发现,该矿区饮水的 Y 含量(0.108  $\mu\text{g/L}$ )较非矿区(0.011  $\mu\text{g/L}$ )显著增高,占该矿区居民饮

水总 REEs 含量的 9.83%,而非矿区居民饮水中 Y 含量仅占总 REEs 含量的 2.34%;矿区饮水 Y 检出率为 85.9%,是非矿区 Y 检出率的 10 倍。江西矿区采样点位于赣江下游支流,矿区居民饮水总 REEs 均值为 1.098  $\mu\text{g/L}$ ,是赣江上游水体中总 REEs 均值(0.277  $\mu\text{g/L}$ )<sup>[18]</sup>的 3.96 倍。可见江西矿区居民饮水中 REEs 受当地稀土矿开采等因素影响较大,与此前研究的结果一致。

本次研究中广东粤西稀土矿区居民饮水中 REEs 平均含量高于对照区和其他两省矿区,尤其是部分居民饮水中含量远高于其他居民,需引起重视。广东粤西稀土矿为典型独居石矿,又名磷铈镧矿,REEs 主要以磷酸盐或稀土氧化物的形式存在,主要 REEs 为 Ce 和 La。本研究发现,广东矿区饮水中 Ce、La、Y、Nd、Pr 等元素含量与非矿区相比陡然升高,符合该矿区的 REEs 类型特征;与张森等<sup>[19]</sup>于 2016 年测定北京市区 92 份自来水样品中 16 种 REEs 含量相比,本次检测广东矿区饮水中以上元素含量为北京市区一次供水检出值的 660 倍、245 倍、8 倍、16 倍和 49 倍。本研究还发现,广东矿区饮水中 REEs 含量均值远大于其中位数,说明有部分居民饮水中 REEs 含量远高于其他居民,这部分高暴露人群的健康风险应当予以关注。

总体而言,我国山东、广东和江西矿区居民饮水中 REEs 含量普遍高于非矿区,尤其是广东矿区部分居民饮水中 REEs 含量较高。饮水中检出率最高的 REEs 为 Ce、Sc、Gd,平均含量最高的 REEs 为 Ce、La、Nd。此次双份饭调查数据贴近居民实际饮水中真实情况,代表性较好,下一步应结合相应个体的饮水量等数据,开展居民饮水 REEs 暴露的健康风险评估,以更好地评估我国人群饮水安全性。

## 参考文献

- [1] GWENZI W, MANGORI L, DANHA, C, CHAUKURA N, et al. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 299-313.
- [2] LEOPOLD G. The rare earth challenge [J]. *Electronic Engineering Times*, 2010(1590): 4.
- [3] 陈润艳. 稀土污染与环境保护 [J]. *金属功能材料*, 2019, 26(5): 60-68.
- [4] 高志强, 周启星. 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*, 2011, 30(12): 2915-2922.
- [5] BRUNJES R, HOFMANN T. Anthropogenic gadolinium in freshwater and drinking water systems [J]. *Water Research*, 2020, 182: 1-11.
- [6] LERAT-HARDY A, COYNEL A, DUTRUCH L, et al. Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SW France): Hospital effluents as a source

- of increasing gadolinium anomalies [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 656: 409-420.
- [7] ROGOWSKA J, OLKOWSKA E, RATAJCZYK W, et al. Gadolinium as a new emerging contaminant of aquatic environments [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2018, 37(6): 1523-1534.
- [8] 杨大进, 李宁. 2014年国家食品污染和有害因素风险监测工作手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [9] Second workshop on reliable evaluation of low-level contamination of food [R]. Rome: WHO, 1995.
- [10] BIRKA M, WEHE C A, HACHMOLLER O, et al. Tracing gadolinium-based contrast agents from surface water to drinking water by means of speciation analysis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1440: 105-111.
- [11] SCHMIDT K, BAU M, MERSCHER G, et al. Anthropogenic gadolinium in tap water and in tap water-based beverages from fast-food franchises in six major cities in Germany [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 687: 1401-1408.
- [12] GAILLARDET J, DUPRE B, ALLEGR C J, et al. Chemical and physical denaturation in the Amazon River basin [J]. *Chemical Geology*, 1997, 142(3-4): 141-173.
- [13] 蒋婷婷. 山东微山氟碳铈矿晶体学研究 [J]. *现代矿业*, 2019, 35(10): 142-145.
- [14] 罗建美, 季宏兵, 霍永伟. 赣南小流域水体中稀土元素的地球化学特征 [J]. *地球学报*, 2007, 28(5): 438-445.
- [15] 曹心德, 陈莹, 王晓蓉. 环境条件变化对土壤中稀土元素溶解释放的影响 [J]. *中国环境科学*, 2000, 20(6): 486-490.
- [16] NOACK C W, DZOMBAK D A, KARAMALIDIS A K. Rare earth element distributions and trends in nature waters with a focus on groundwater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(8): 4317-4326.
- [17] 温小军. 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, 2012.
- [18] 于扬, 李德先, 王登红, 等. 溶解态稀土元素在离子吸附型稀土矿区周边地表水中的分布特征及影响因素 [J]. *地学前缘*, 2017, 24(5): 172-181.
- [19] 张森, 周志荣, 郑磊, 等. 2016年北京城区生活饮用水34种元素水平 [J]. *卫生研究*, 2017, 46(5): 737-742.

## 实验技术与方法

# 市售普洱茶中真菌群落构成和物种多样性分析方法研究

王学硕, 赵琳娜, 刘娜, 王亚萍, 崔生辉  
(中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

**摘要:**目的 综合应用传统分离培养、内部转录间隔区(ITS)测序和高通量基因组学测序技术,建立分析市售普洱茶中真菌群落构成和物种多样性的新方法。方法 按照 GB 4789.15—2016《食品安全国家标准 食品微生物学检验 霉菌和酵母计数》对普洱茶样本进行可培养真菌检测和分离纯化,对分离到的菌株进行 ITS 测序并在 NCBI 数据库中进行 Blast 分析;采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)法提取普洱茶样本中真菌基因组 DNA,进行聚合酶链式反应(PCR)扩增和扩增子测序,并对高通量测序数据进行 OTUs 聚类,开展物种构成及多样性分析。结果 通过传统分离培养方法获得 12 株真菌,主要为曲霉和毛霉,其中黑曲霉占比最高(25.00%, 3/12)。基因组学的物种分布结果显示,普洱茶样本中的真菌物种多样性和均匀度较低,存在数量占比较高的优势物种;占比最高的为子囊菌门(74.03%),属的水平上以芽生葡萄孢酵母属为主(49.43%),曲霉属占比较低(14.04%)。结论 本研究综合应用传统分离培养、ITS 测序和高通量基因组学测序技术,构建了普洱茶中真菌群落构成和物种多样性分析的新方法,为普洱茶中微生物群落构成及其对品质 and 安全性影响的进一步研究提供了思路和参考。

**关键词:**普洱茶;真菌;物种多样性

**中图分类号:**R155 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8456(2021)06-0777-06

**DOI:**10.13590/j.cjfh.2021.06.024

## Study on analysis method of fungal community composition and species diversity in Pu'er tea at retail markets

WANG Xueshuo, ZHAO Linna, LIU Na, Wang Yaping, CUI Shenghui  
(National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

收稿日期:2021-10-08

基金项目:科技部“食品安全关键技术研发”重点专项项目(2018YFC1603904)

作者简介:王学硕 女 助理研究员 研究方向为食品安全与微生物检测 E-mail:wangxs@nifdc.org.cn

通信作者:崔生辉 男 研究员 研究方向为食品安全与微生物检测 E-mail:cuishenghui@aliyun.com