

张迪, 周明忠, 熊康宁, 等. 贵州遵义松林Ni-Mo多金属矿区土壤Ni污染及农作物健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 356–365.
ZHANG Di, ZHOU Ming-zhong, XIONG Kang-ning, et al. Risk assessment of nickel in soils and crops around the Ni-Mo polymetallic mining area in Songlin, Zunyi, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 356–365.

贵州遵义松林Ni-Mo多金属矿区土壤Ni污染及农作物健康风险评价

张迪¹, 周明忠^{1*}, 熊康宁², 顾秉谦¹, 杨桦¹

(1. 贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵阳 550001; 2. 贵州师范大学喀斯特研究院, 贵阳 550001)

摘要:为研究贵州遵义松林Ni-Mo多金属矿区采矿活动对周围土壤和农作物的影响,以小竹流水和团山堡矿点为研究区域,采集矿点周围表层土壤(旱地土和水稻土)和农作物样品共51个,分析其Ni含量特征,并分别采用地累积指数法和危险商法对土壤Ni污染程度和农作物Ni健康风险进行评价。结果显示:矿区旱地土和水稻土Ni平均含量分别为157.1 mg·kg⁻¹和197.0 mg·kg⁻¹,两种类型土壤均具有高Ni含量特征;6种农作物(水稻、玉米、甘薯、白菜、辣椒和萝卜)样品Ni含量范围为0.36~59.97 mg·kg⁻¹,除玉米外其余农作物平均含量均超过《食品卫生理化检验标准手册》收入的Ni标准限量。地累积指数法评价结果显示,矿区旱地土和水稻土均受到不同程度的Ni污染,污染程度主要为轻度污染至中度污染-重度污染,部分土壤达到重污染。农作物Ni健康风险指数表明,各农作物的Ni摄入量均小于暴露参考剂量,对应的健康风险指数均小于1,表明单独食用其中一种农作物对成人和儿童造成的Ni健康风险较小。如果同时食用这6种农作物,成人和儿童的Ni健康风险指数均大于1,存在一定的健康风险。本研究的评价结果表明,矿区土壤中Ni受到牛蹄塘组底部黑色页岩风化及Ni-Mo矿开采的影响,存在一定程度的Ni污染,并对周围居民造成了一定的健康风险。

关键词: Ni-Mo多金属矿区; 土壤污染; 农作物; 健康风险评价

中图分类号: X820.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2019)02-0356-10 **doi:** 10.11654/jaes.2018-0746

Risk assessment of nickel in soils and crops around the Ni-Mo polymetallic mining area in Songlin, Zunyi, China

ZHANG Di¹, ZHOU Ming-zhong^{1*}, XIONG Kang-ning², GU Bing-qian¹, YANG Hua¹

(1. School of Geographic and Environmental Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. Research Institute of Karst, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: To understand the contamination degree of nickel (Ni) in soils around the Ni-molybdenum (Mo) polymetallic mining areas in Songlin, Zunyi, China and human health risk of this heavy metal in crops planted on these soils, the content of Ni in 51 soil and crop samples was analyzed. Furthermore, the pollution degree of Ni in the soils and human health risk of Ni in the crops were assessed using the geoaccumulation index and hazard quotient, respectively. Firstly, the results of the present study show that the soils have high Ni content with an average of 157.1 mg·kg⁻¹ in the upland soil and 197.0 mg·kg⁻¹ in paddy soil, which are significantly higher than that (33.0 mg·kg⁻¹) in the reference soil sample. The results also reveal that the concentration of Ni in the crops (Chinese cabbage, radish, sweet potato, rice, pepper, and maize) ranges from 0.36 mg·kg⁻¹ to 59.97 mg·kg⁻¹. Except corn, the average content of Ni in individual crops exceeds the Ni standard limit (grain: 0.40 mg·kg⁻¹, garden stuff: 0.30 mg·kg⁻¹) reported in the Manual of the Standards for the Physical and Chemical Inspection of Food Hygiene. Further, the analysis of geoaccumulation index indicates that the upland and paddy soils might be polluted by Ni

收稿日期: 2018-06-06 录用日期: 2018-08-01

作者简介: 张迪(1994—),男,硕士研究生,主要研究方向为喀斯特地区矿山环境评价与治理。E-mail: 1340753610@qq.com

*通信作者: 周明忠 E-mail: mingzhongzhou@126.com

基金项目: 国家十三五重点研发计划课题(2016YFC0502601)

Project supported: Project of National Key Research and Development Program of China in the 13th Five-year Plan(2016YFC0502601)

(most of the soil samples present an evaluation degree of mild to moderate pollution, and some with heavy pollution). Simultaneously, the analysis of human health risk index suggests that the intake of Ni from each crop is lower than the exposure reference measurement and that the corresponding health risk index is <1 , indicating that the risk of Ni caused by individual crop for adults and children is less. However, when all the six crops were included, the Ni health risk index for adults and children is >1 , suggesting that the health risk of Ni to human might be caused by long-term regular consumption of these crops.

Keywords: Ni-Mo polymetallic mining area; soil pollution; crop; health risk assessment

镍(Ni)是农作物必需的微量元素之一,也是一种具有潜在毒性的重金属元素^[1]。土壤中一定限度的Ni有助于作物生长,但过量则扰乱作物代谢过程从而抑制作物生长^[2-4]。农作物积累的Ni通过食物链进入人体,影响人体健康。健康成年人每日可通过饮食(主要为谷类和蔬菜类)被动摄入0.3~0.5 mg的Ni^[5]。人体摄入的Ni经消化道吸收进入血液后与血清蛋白结合,并通过血液输送至各器官^[6]。人体发生Ni中毒时,会产生呕吐、腹泻等一般症状,严重时则损害DNA分子并影响血红细胞的再生,从而引发白血病等严重疾病^[5,7]。

土壤中的Ni元素主要来源于富Ni岩石的风化、Ni矿开采和冶炼产生的废弃物和粉尘排放。已有研究表明,韩国 Okchon 和中国湖南等地区黑色页岩富集Ni元素,发育于黑色页岩之上的土壤存在明显的Ni污染现象^[8-9]。Ni矿开采和冶炼已经导致加拿大、芬兰和挪威等国的土壤和农作物受到不同程度的Ni污染^[10-11]。我国甘肃金昌Ni矿区尾矿坝区、吉林红旗岭和漂河川Ni矿区、云南某Ni矿区周围土壤由于Ni矿开采而导致了不同程度的Ni污染^[12-14]。

贵州遵义松林Ni-Mo多金属矿床为典型的赋存于黑色页岩的矿床之一,其矿石及矿石围岩(黑色页岩)富集多种元素,其中Ni为该矿床的标志性成矿元素。矿石及黑色页岩中的Ni在风化作用下将迁移至其附近的土壤环境,这可能导致该矿区土壤和农作物富集Ni元素。因此,系统地开展矿区土壤Ni污染及生长于矿区土壤的农作物Ni健康风险评估显得极为必要。Pasava等^[15]对该矿区的岩石-土壤-植物系统的Ni进行了初步含量调查,发现矿区耕地土壤和农作物具较高的Ni含量。然而,Pasava等的研究仅涉及3个旱地土表层土壤样品以及水稻、玉米、烤烟和萝卜4种农作物样品,且尚未采用专门的土壤重金属污染及农作物重金属健康风险评估方法进行评价(仅与背景值进行了初步的比较)。鉴于此,本研究拟在Pasava等^[15]研究的基础上,增加土壤样品数量和类

型,同时采集当地主要耕作的农作物样品,对土壤和农作物进行Ni含量分析,并采用地累积指数法和危险商法分别对土壤Ni污染程度及矿区周围不同人群摄食农作物引起的Ni健康风险进行评价,以期获得更全面的矿区土壤Ni污染和农作物Ni健康风险评估结果,为当地土壤资源利用提供更系统的基础研究数据和科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

遵义松林Ni-Mo多金属矿区位于遵义西北部。矿区气候类型为中亚热带季风湿润气候,年平均降水量为1 043.4 mm,年平均气温14.6℃,这一气候特征有利于成土母岩的风化。构造上,该矿区位于扬子准地台西南缘黔北台隆遵义断拱的毕节北东向构造变形区,出露地层主要为震旦系灯影组及下寒武统牛蹄塘组(图1)。灯影组岩性为白云岩,构成该区域松林穹隆的核部。牛蹄塘组主要岩性为黑色页岩,分布于松林穹隆的翼部。遵义松林Ni-Mo多金属矿床赋存于牛蹄塘组底部黑色页岩^[17-18]。该矿区Ni-Mo多金属矿的开采方式为坑道开采,主要有小竹流水和团山堡两个矿点,开采产生的矿石围岩随机堆放于耕地(旱地和水田)附近(图1)。当地居民居住于矿点周围,其耕地土壤(旱地土和水稻土)主要分布于Ni-Mo多金属矿开采层位附近及海拔低于该层位的地带。

1.2 样品采集

土壤和农作物样品采集于小竹流水和团山堡两个矿点区域。结合牛蹄塘组黑色页岩层位、采矿层位及旱地和水田的海拔条件,土壤样点随机分布于矿点附近及海拔低于牛蹄塘组黑色页岩的具有代表性的旱地和水田中。在每个样点1 m²范围内按“梅花形”布设5个子样组合为一个样品,用木铲采集0~20 cm表层土壤子样,采用四分法获得500 g土壤,装入样品袋中并依次进行编号。所采集矿区土壤样品共计31个,其中旱地土样品20个(编号为GD-1~GD-10和

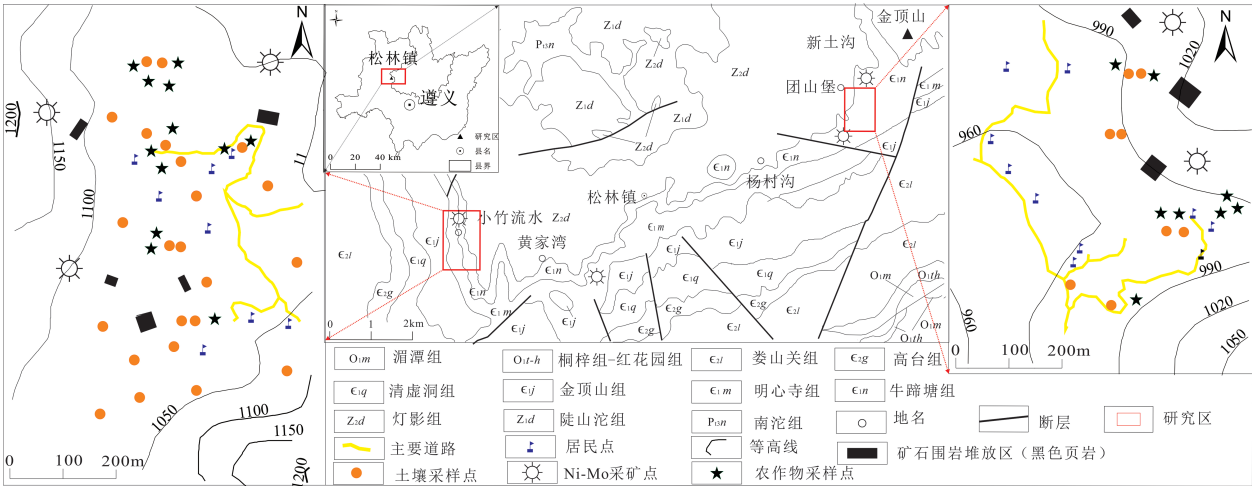


图1 贵州遵义松林Ni-Mo多金属矿区地理位置及土壤和农作物采样点分布示意

Figure 1 Sketch map showing the sampling sites of the soil and crops around the Ni-Mo polymetallic mining area in Songlin, Zunyi, Guizhou

H-1~H-10),水稻土样品11个(编号S-1~S-11)。对照土壤样品(编号H-11)采自于遵义红军山红军烈士陵园(距矿区约25 km),该土壤样品成土母岩为红色砂岩且未受矿区采矿及黑色页岩风化物质影响。结合当地种植条件,于部分土壤样品采样点附近采集水稻、玉米、甘薯、白菜、辣椒和萝卜等6种农作物可食部分或完整植株作为农作物样品,共采集农作物样品20个,每个样品1~2 kg。土壤及农作物样品采样点示于图1。

1.3 样品处理与分析

土壤样品在实验室内自然风干,用木棒敲碎并剔除杂物,于玛瑙研钵内研磨至过200目尼龙筛备用。采用HNO₃-HCl-HClO₄-HF四酸消解法^[19]进行前处理并适当稀释。用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定土壤样品中的Ni含量。测试过程中采用平行样品及国家一级标准土壤样品(GBW07401)进行质量控制。测定实验在广州澳实分析检测有限公司澳实矿物实验室完成。

农作物样品用自来水洗净以去除表面的污泥和污物,保留农作物可食部分,再用去离子水冲洗3次后沥去水分,室温下晾干,再在110℃杀青机内杀青0.5 h,然后在70℃恒温箱内烘24 h,最后将烘干的样

品用不锈钢研磨机研磨至粉末状,过100目尼龙筛。每个样品称取0.5 g,采用HNO₃-HClO₄(V:V=2:1)消解^[20]后,用ICP-MS测定Ni元素含量。农作物Ni测定实验在贵州省环境科学研究设计院环境监测与分析测试实验室完成。

1.4 评价方法

1.4.1 地累积指数法

地累积指数法由德国科学家Muller于1969年提出,起初用于评价沉积物中重金属污染程度^[21],后来在土壤重金属污染领域得到广泛应用^[22-24]。该方法以土壤中重金属含量和地球化学背景值为参数计算地累积指数,并且划分了明确的污染等级。计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{k \times B_n}$$
 (1)

式中: I_{geo} 为地累积指数; C_n 为土壤样品中重金属 n 的实测浓度; B_n 为所测元素 n 的地球化学背景值; k 为各地成岩作用可能引起背景值变化的修正系数,一般为1.5。Forstner等^[25]将地累积指数分为7个等级,具体见表1。

1.4.2 危险商法

危险商(HQ)法^[26]是近年来广泛应用的人体健康

表1 地累积指数与污染程度分级

Table 1 Contamination degrees corresponding to geoaccumulation indexes

I_{geo}	≤ 0	(0,1]	(1,2]	(2,3]	(3,4]	(4,5]	> 5
污染级别 Pollution levels	0	1	2	3	4	5	6
污染程度 Pollution degree	无污染	轻度污染	中度污染	中度污染-重污染	重污染	重污染-极重污染	极重污染

风险评价模型之一,该方法结合美国EPAMMSOILS模型中水、食物摄入和大气吸入的暴露评价方程和重金属暴露参考剂量,评价经农作物摄入重金属对人体造成的健康风险,具体计算公式如下:

ADD = (CF × IR × ED × EF) / (BW × AT × 365) (2)

HQ = ADD / RfD (3)

式中:*HQ*为危险商指数;*ADD*为重金属通过农作物被摄入的平均日摄入量,mg·kg⁻¹·d⁻¹;*IR*为接触率(成年人每人每日作物摄入量),参照实地问卷调查数据,成人辣椒、萝卜、玉米、水稻、白菜和甘薯的摄入量分别为0.01、0.1、0.05、0.5、0.3、0.05 kg·d⁻¹,儿童分别为0.005、0.08、0.03、0.3、0.2、0.03 kg·d⁻¹;*CF*为作物中Ni含量(表3);365为转化系数,按1年365 d算;*ED*、*EF*、*BW*、*AT*和*RfD*的含义及取值列于表2。若*HQ*>1,表明该重金属存在引起人体健康风险的可能,且指数越大健康风险越大;若*HQ*<1,表明该重金属不会引起人体健康风险。

2 结果与分析

2.1 土壤Ni含量及污染评价

2.1.1 土壤Ni含量

矿区土壤样品Ni含量统计分析见表3。矿区旱地土Ni含量范围为53.9~449.0 mg·kg⁻¹,平均值为157.1 mg·kg⁻¹;平均值为对照样品Ni含量(33.0 mg·kg⁻¹)的4.76倍,为贵州省土壤Ni背景值(39.10 mg·kg⁻¹)^[30]的4.02倍,为土壤环境质量标准(GB 15618—1995)二级标准(40.0 mg·kg⁻¹)^[31]的3.93倍;各样点Ni含量变异系数为72.7%。水稻土Ni含量范围为89.0~513.0 mg·kg⁻¹,平均值为197.0 mg·kg⁻¹;平均值为对照样品Ni含量的5.97倍,为贵州省土壤Ni背景值的5.04倍,为土壤环境质量标准(GB 15618—1995)二级

标准的4.93倍;各样点Ni含量变异系数为67.2%。对比发现,水稻土和旱地土Ni含量存在差异,水稻土Ni含量高于旱地土,这可能是两类土壤理化性质不同以及当地居民对二者采取的灌溉方式不同所致。总体上,矿区旱地土和水稻土均存在不同程度的Ni富集,且各样点土壤Ni含量存在较大差异,受到点源污染的可能性较大。

2.1.2 土壤Ni污染评价

根据地累积指数计算公式(1)和土壤样品Ni实测值(表3),以贵州省土壤Ni背景值(39.10 mg·kg⁻¹)作为评价标准计算矿区土壤样品Ni的地累积指数(*I_{geo}*),并指示对应的污染程度,评价结果列于表4。结果表明,贵州遵义松林Ni-Mo矿区旱地土Ni地累积指数变化范围为-0.12~2.94,对应的污染级别在0~3之间,相应的污染程度评价等级为无污染至中度污染-重污染等级。评价为无污染等级的样品有1个,占有所有样品的5%,轻度污染的样品有10个,占比为

表3 贵州遵义松林Ni-Mo多金属矿区土壤Ni含量(mg·kg⁻¹)
Table 3 Nickel concentrations in soils around the Ni-Mo mining area in Songlin, Zunyi, Guizhou(mg·kg⁻¹)

旱地土 Upland soil				水稻土 Paddy soil	
样号	Ni	样号	Ni	样号	Ni
GD-1	68.2	H-1	207.0	S-1	96.0
GD-2	123.0	H-2	80.4	S-2	149.5
GD-3	449.0	H-3	79.9	S-3	383
GD-4	169.0	H-4	99.1	S-4	104.5
GD-5	118.0	H-5	327	S-5	513
GD-6	103.0	H-6	327	S-6	146.5
GD-7	85.6	H-7	92.5	S-7	194.0
GD-8	94.3	H-8	81.0	S-8	89.0
GD-9	119.0	H-9	108.0	S-9	152.5
GD-10	357.0	H-10	53.9	S-10	198.5
		H-11	33.0	S-11	140.0

表2 健康风险评价参数取值^[10, 27-29]
Table 2 Values of the parameter used in the calculation of health risk^[10, 27-29]

参数符号 Parameter symbolic	名称 Designation	单位 Unit	儿童取值 Children's values	成人取值 Adult's values	来源 Source
ED	暴露年限	a	10	30	[27]
EF	暴露频率	d·a ⁻¹	350	350	[28]
BW	平均体重	kg	16	62.7	[29]
AT	生命期望值	a	70	70	[27]
RfD	重金属暴露参考剂量	mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹	0.02	0.02	[10]

注:假定烹调过程不影响重金属的活性和毒性。
Note: It is assumed that the cooking process does not affect the activity and toxicity of heavy metals.

50%, 中度污染的样品有 5 个, 占比为 25%, 中度污染-重污染的样品有 4 个, 占比为 20%(表 4, 图 2)。矿区水稻土样品 Ni 地累积指数变化范围为 0.60~3.13, 对应的污染级别在 1~4 之间, 相应的污染程度评价等级为轻度污染至重污染。轻度污染、中度污染、中度污染-重污染和重污染的样品分别占有所有样品的 27%、55%、9% 和 9%。由此可见, 遵义松林 Ni-Mo 多金属矿区两种类型土壤存在不同程度的 Ni 污染现象, 污染程度主要集中在轻度污染至中度污染-重度污染之间, 部分土壤污染程度达到了重污染。对照土壤样品的 Ni 地累积指数为 -0.83, 污染级别为 0(无污染), 表明成土母岩为红色砂岩且未受矿区物质影响的土壤未出现 Ni 污染现象。

2.2 农作物 Ni 含量及健康风险评价

2.2.1 农作物 Ni 含量

矿区农作物样品 Ni 含量的分析结果列于表 5。

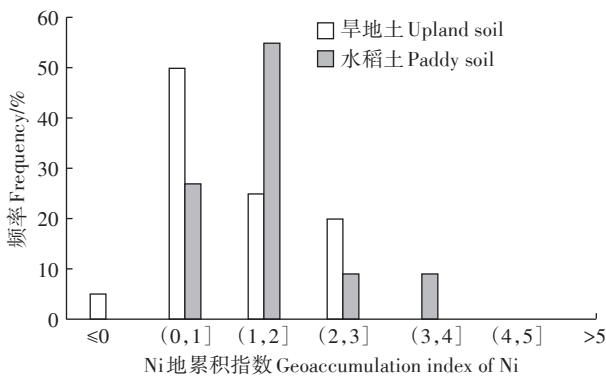


图 2 不同土壤类型 Ni 污染的地累积指数频率分布

Figure 2 The frequency distribution of the geoaccumulation indexes of Ni in different soil types

矿区所有农作物样品中 Ni 含量范围为 0.27~59.97 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。粮食类作物(水稻、玉米、甘薯)Ni 含量最大值为 59.97 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最小值为 0.27 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 水稻、玉米、甘薯平均值分别为 2.86、0.33、17.95 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 蔬菜类作物(白菜、辣椒、萝卜)Ni 含量最大值为 24.46 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最小值为 0.92 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 白菜、辣椒、萝卜平均值分别为 2.36、2.53、9.38 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。6 种农作物 Ni 含量变异系数为 209.4%, 表明不同样点各类农作物 Ni 含量差异较大, 可能是各类农作物吸收 Ni 的能力不同和生长农作物的土壤受矿区点源污染所致。目前, 我国粮食和蔬菜卫生标准中尚无 Ni 的含量限定标准。如果参照《食品卫生理化检验标准手册》收入的 1994 年全国食品卫生标准分委会评审通过的内控标准(粮食类: 0.40 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 蔬菜类: 0.30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[32], 则除玉米外, 其余农作物 Ni 含量均超过该标准限量。其中以甘薯和萝卜的 Ni 超标最为严重, 约为标准限量的 44.88 倍和 31.27 倍。表明生长于矿区土壤的大部分农作物 Ni 含量已超标, 出现了明显的 Ni 生物富集现象。

2.2.2 农作物 Ni 健康风险评价

根据公式(2)、公式(3)和表 2 中的评价参数, 计算出成人和儿童摄食各类农作物的 Ni 日平均摄入量(ADD)及其健康风险指数(HQ), 结果列于表 6。针对成人和儿童群体, 水稻、玉米、甘薯、白菜、辣椒和萝卜的 Ni 日摄入量均低于暴露参考剂量(RfD), 对应的健康风险指数分别为 0.468、0.005、0.294、0.232、0.008 和 0.308。所有农作物健康风险指数均小于 1, 表明生长于矿区土壤的农作物中单一农作物对当地成人造成

表 4 贵州遵义松林 Ni-Mo 多金属矿区土壤 Ni 地累积指数及污染等级

Table 4 Geoaccumulation indexes and pollution degrees of Ni in the soils around the Ni-Mo mining area in Songlin, Zunyi, Guizhou

旱地土 Upland soil				水稻土 Paddy soil			
样号	I_{geo}	级别	程度	样号	I_{geo}	级别	程度
GD-1	0.22	1	轻度	H-1	1.82	2	中度
GD-2	1.07	2	中度	H-2	0.46	1	轻度
GD-3	2.94	3	中度-重	H-3	0.45	1	轻度
GD-4	1.53	2	中度	H-4	0.76	1	轻度
GD-5	1.01	2	中度	H-5	2.48	3	中度-重
GD-6	0.81	1	轻度	H-6	2.48	3	中度-重
GD-7	0.55	1	轻度	H-7	0.66	1	轻度
GD-8	0.69	1	轻度	H-8	0.47	1	轻度
GD-9	1.02	2	中度	H-9	0.88	1	轻度
GD-10	2.61	3	中度-重	H-10	-0.12	0	无污染
				H-11	-0.83	0	无污染
				S-1	0.71	1	轻度
				S-2	1.35	2	中度
				S-3	2.71	3	中度-重
				S-4	0.83	1	轻度
				S-5	3.13	4	重污染
				S-6	1.32	2	中度
				S-7	1.73	2	中度
				S-8	0.60	1	轻度
				S-9	1.38	2	中度
				S-10	1.76	2	中度
				S-11	1.26	2	中度

Ni健康风险较小。针对儿童群体,水稻、玉米、甘薯、白菜、辣椒和萝卜的日摄入量同样低于暴露参考剂量,对应的健康风险指数分别为0.367、0.004、0.231、0.202、0.005和0.321,均小于1,表明生长于矿区土壤的农作物中单一农作物对当地儿童造成的Ni健康风险亦较小。6种农作物Ni对成人和儿童造成的健康风险变化大致相似,健康风险排序为水稻>萝卜>甘薯>白菜>辣椒>玉米。除萝卜外,其余农作物对成人造成的健康风险均高于儿童,这可能是由于儿童对农作物的摄入量和暴露时间相对成人较小,所以产生的健康风险较小。总体上,所有农作物样品的日摄入量均较小,范围为8.53E-05~9.35E-03,表明人体每日经单一农作物摄入Ni的量较少。需要注意的是,根据当地居民的膳食结构,当地居民正常饮食下会同时食用粮食类和蔬菜类作物,因此各类农作物对人体造成的健康风险通常是复合型的。如果同时食用本研究涉及的6种农作物,农作物对人体造成的Ni健康风险将会产生加成性效应,成人和儿童的总健康风险指数将达到1.315和1.130,大于1,存在一定的健康风险。其中水稻和萝卜对成人和儿童造成的总风险值贡献较大,分别高达59%和61%,应当引起注意。

3 讨论

贵州遵义松林Ni-Mo多金属矿区广泛出露下寒

武统牛蹄塘组黑色页岩。这一套黑色页岩高度富集Ni元素,其Ni含量为土地壳平均值的14.8倍;赋存于其中的Ni-Mo矿石Ni含量为土地壳平均含量的2870倍^[33]。Lee等^[18]对韩国中部出露的黑色页岩及其附近土壤的研究发现,黑色页岩和土壤均存在Ni的富集,且认为土壤中Ni元素来源于黑色页岩的风化。Fang等^[34]对陕西安康出露的黑色页岩附近土壤的研究亦发现土壤中Ni主要来源于黑色页岩。遵义松林Ni-Mo多金属矿区周围的旱地土和水稻土成土母岩为震旦系灯影组白云岩,该套白云岩无Ni富集现象,而海拔高于旱地土和水稻土的牛蹄塘组黑色页岩和赋存于其中的Ni-Mo矿石高度富集Ni元素。因此,本研究亦认为矿区Ni-Mo矿石及其围岩黑色页岩的风化是导致Ni元素迁移进入矿区旱地土和水稻土并造成富集的原因,主要基于如下理由:首先,通过对比发现,采自遵义红军山红军烈士陵园的母岩为红色砂岩且未遭受矿区物质影响的表层土壤样品Ni含量明显低于矿区土壤Ni含量,这初步说明矿区土壤Ni源于Ni-Mo矿石及其围岩黑色页岩。其次,小竹流水矿点土壤Ni平均含量(180.7 mg·kg⁻¹)高于团山堡矿点土壤Ni平均含量(144.0 mg·kg⁻¹),与罗泰义等^[35]研究所显示的小竹流水矿点黑色页岩Ni矿化程度高于团山堡矿点相对应,这进一步支持了矿区土壤Ni主要来源于Ni-Mo矿石及其围岩黑色页岩的观点。再者,从

表5 贵州遵义松林Ni-Mo多金属矿区农作物Ni含量(mg·kg⁻¹,干质量)
Table 5 Nickel concentrations in crops around the Ni-Mo mining area in Songlin, Zunyi, Guizhou (mg·kg⁻¹, dry weight)

作物 Crops	粮食类 Grain			蔬菜类 Vegetables		
	水稻(n=4) Rice	玉米(n=3) Maize	甘薯(n=4) Sweet potato	白菜(n=2) Chinese cabbage	辣椒(n=4) Pepper	萝卜(n=3) Radish
Ni	0.91	0.37	59.97	1.78	0.92	1.26
	0.48	0.27	3.13	2.94	3.97	24.46
	9.32	0.36	6.62		3.87	2.43
	0.71		2.08		1.36	
均值	2.86	0.33	17.95	2.36	2.53	9.38
标准限量	0.40	0.40	0.40	0.30	0.30	0.30

表6 贵州遵义松林Ni-Mo多金属矿区农作物Ni摄入量及健康风险指数
Table 6 The daily intake(ADD) and hazard quotient(HQ) of Ni in crops growing in the Ni-Mo mining area in Songlin, Zunyi, Guizhou

农作物种类 Crops		水稻(n=4) Rice	玉米(n=3) Maize	甘薯(n=4) Sweet potato	白菜(n=2) Chinese cabbage	辣椒(n=4) Pepper	萝卜(n=3) Radish	总风险 Total risk
成人	ADD	9.35E-03	1.09E-04	5.88E-03	4.64E-03	1.66E-04	6.15E-03	2.63E-02
	HQ	0.468	0.005	0.294	0.232	0.008	0.308	1.315
儿童	ADD	7.33E-03	8.53E-05	4.61E-03	4.04E-03	1.08E-04	6.43E-03	2.26E-02
	HQ	0.367	0.004	0.231	0.202	0.005	0.321	1.130

矿区各土壤样点的重金属含量多元统计分析所显示的各重金属之间的相关性亦可识别重金属元素的来源^[36-38]。结合已有的矿区土壤中Cd、Tl、Cu和Zn的数据^[39-40],我们采用Pearson相关系数法对矿区土壤中Ni与其他重金属元素之间的相关性进行分析(表7)可知,Ni与Cd、Cu和Zn之间的相关系数分别为0.953、0.662和0.885,并且通过了0.01水平的显著性检验,Ni与Tl之间的相关系数为0.480,通过了0.05水平的显著性检验,表明Ni与Cd、Tl、Cu和Zn之间具有显著的相关性;Cd、Tl、Cu和Zn两两间同样具有较显著的相关性。综上所述,这5种重金属具有相同的来源。结合金昭贵等^[41-42]对该矿区土壤Tl和Cd元素来源探讨获得的Tl和Cd主要来源于尾矿及其围岩风化的结论,上述多元统计分析亦支持矿区土壤Ni元素主要来源于Ni-Mo矿石及其围岩(黑色页岩)的风化这一观点。

前已叙及,所研究矿区的6种农作物均出现不同程度的Ni富集。相较于其他地区受Ni污染的农作物,矿区水稻Ni含量高于生长于Ni污染实验土壤的农作物Ni含量($1.84\sim4.63\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[43]和广东某电镀厂区水稻Ni含量($0.69\sim4.14\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[44]。矿区蔬菜类作物Ni含量高于埃塞俄比亚污灌区蔬菜Ni含量($2.23\sim7.99\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[45]和天津市郊蔬菜作物Ni含量($0.06\sim0.46\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[2],低于广东某电镀厂区蔬菜Ni含量($1.28\sim17.50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[44]。罗丹^[46]对农作物Ni富集系数的方差分析表明,土壤总Ni和有效Ni对作物Ni富集能力的指示效果是一致的,即土壤Ni含量从某种程度上决定了农作物中Ni含量的高低。本研究中小竹

表7 贵州遵义松林Ni-Mo多金属矿区土壤Ni与其他重金属元素的相关系数

Table 7 Correlation coefficient between Ni and some other heavy metals in soils around the Ni-Mo mining area in Songlin, Zunyi, Guizhou

	Ni	Cd	Tl	Cu	Zn
Ni	1				
Cd	0.953**	1			
Tl	0.480*	0.428*	1		
Cu	0.662**	0.607**	0.881**	1	
Zn	0.885**	0.888**	0.599**	0.834**	1

注:**表示相关系数在0.01水平上显著,*表示相关系数在0.05水平上显著。

Note:** indicates that the correlation coefficient is significant at the level of 0.01. * indicates that the correlation coefficient is significant at the level of 0.05.

流水矿点农作物Ni平均含量大于团山堡矿点,与两个矿点土壤Ni含量的差异相对应,由此亦表明,遵义松林Ni-Mo多金属矿区农作物Ni受矿区土壤总Ni影响,已发生了由矿区土壤向农作物的Ni迁移过程。

从农作物Ni健康风险指数的角度,矿区各农作物Ni健康风险指数均小于1,单独食用其中一种农作物对人体产生的健康风险较小。而从农作物Ni含量的角度,除玉米外其余农作物Ni含量均超过现有规定限量。二者存在一定矛盾的原因可能是本研究采用危险商法对农作物进行Ni健康风险评价时,采用前人对重金属摄取量的计算方法(重金属的平均日摄取量为生命中每一天的平均摄取量)^[26],导致季节性食用农作物的健康风险评价结果较实际情况偏小。因此,在评价过程中应考虑季节性食用农作物的摄食量和摄食天数。根据当地的耕作条件和膳食结构,本研究中玉米、甘薯、白菜和萝卜为季节性食用农作物,食用季节均为秋季。若一年中食用季节性农作物60 d,在此期间,玉米、甘薯、白菜和萝卜的日均摄取量将增大。根据上述参数估算出秋季玉米、甘薯、白菜和萝卜对成人造成的Ni健康风险指数分别为0.066、3.579、1.411和5.612,对儿童造成的Ni健康风险指数分别为0.052、2.805、2.457和3.910。相较于平均健康风险,秋季甘薯、白菜和萝卜存在较高的Ni健康风险。因此,今后在农作物健康风险评价研究中,对不同种类农作物的评价模型以及参数选取的研究亟待深入。

综上所述,遵义松林Ni-Mo多金属矿区Ni元素已发生了由岩石(或矿石)向土壤及植物迁移的过程,引起矿区土壤和部分植物发生了Ni的富集,导致一定程度的土壤Ni污染和农作物Ni健康风险,值得开展更深入的Ni迁移机制研究。

4 结论

(1)贵州遵义松林Ni-Mo多金属矿区旱地土和水稻土Ni平均含量分别为 $157.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $197.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,均高于对照样品、贵州省土壤Ni背景值和土壤环境质量标准(GB 15618—1995)的二级标准;6种农作物Ni含量范围为 $0.36\sim59.97\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,除玉米外其余农作物平均含量均超过《食品卫生理化检验标准手册》收入的Ni标准限量。

(2)地累积指数评价结果表明,矿区旱地土和水稻土均遭受不同程度的Ni污染,污染程度主要为轻度污染至中度污染-重度污染,部分土壤达到了重污

染。矿区已发生了表生条件下的岩石(或矿石)-土壤-植物的Ni迁移过程,土壤和农作物均出现了Ni的富集。

(3)本研究所涉及的6种农作物Ni摄入量均小于暴露参考计量,对应的健康风险指数均小于1,表明单独食用其中一种农作物对成人和儿童造成的Ni健康风险较小。如果同时食用6种农作物,成人和儿童的Ni健康风险指数均大于1,存在一定的健康风险。

参考文献:

- [1] Ngole V M, Ekosse G I E. Copper, nickel and zinc contamination in soils within the precincts of mining and landfilling environments[J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2012, 9(3):485-494.
- [2] 龙新宪, 杨肖娥. 植物镍营养[J]. 土壤通报, 2000, 31(1):39-42.
LONG Xin-xian, YANG Xiao-e. Nickel nutrition of plants[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2000, 31(1):39-42.
- [3] 扶惠华, 王煜, 田廷亮. 镍在植物生命活动中的作用[J]. 植物生理学报, 1996(1):45-49.
FU Hui-hua, WANG Yu, TIAN Ting-liang. Functions of nickel in plants[J]. *Plant Physiology Journal*, 1996(1):45-49.
- [4] 蒋家焕, 卢礼斌. 重金属污染对水稻生长发育和稻米品质影响研究现状[J]. 福建稻麦科技, 2002, 20(4):35-37.
JIANG Jia-huan, LU Li-bin. Current status of effects of heavy metal pollution on growth and development and quality of rice[J]. *Fujian Science and Technology of Rice and Wheat*, 2002, 20(4):35-37.
- [5] 韦友欢, 黄秋婵, 苏秀芳. 镍对人体健康的危害效应及其机理研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(9):45-48.
WEI You-huan, HUANG Qiu-chan, SU Xiu-fang. Review on the toxicological effect and the mechanism of nickel to the human health[J]. *Environmental Science and Management*, 2008, 33(9):45-48.
- [6] Hui G, Sunderman F W. Effects of nickel compounds on incorporation of [³H] thymidine into DNA in rat liver and kidney[J]. *Carcinogenesis*, 1980, 1(4):297-304.
- [7] 刚葆琪, 庄志雄. 我国镍毒理学研究进展[J]. 毒理学杂志, 2000, 14(3):129-135.
GANG Bao-qi, ZHUANG Zhi-xiong. Review on the nickel toxicology in China[J]. *Journal of Health Toxicology*, 2000, 14(3):129-135.
- [8] Lee J, Chon H T, Kim K. Migration and dispersion of trace elements in the rock-soil-plant system in areas underlain by black shales and slates of the Okchon Zone, Korea[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, 65(1):61-78.
- [9] Yu C X, Peng B, Peltola P, et al. Effect of weathering on abundance and release of potentially toxic elements in soils developed on Lower Cambrian black shales, P. R. China[J]. *Environ Geochem Health*, 2012, 34(3):375-390.
- [10] 白晓瑞, 唐景春, 师荣光, 等. 基于蒙特卡洛的土壤镍污染及健康风险分析[J]. 安全与环境学报, 2011, 11(5):123-126.
BAI Xiao-rui, TANG Jing-chun, SHI Rong-guang, et al. Soil contamination and health hazard analysis of nickel based on Monte-Carlo simulation[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2011, 11(5):123-126.
- [11] Adamo P, Dudka S, Wilson M J, et al. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada[J]. *Environmental Pollution*, 1996, 91(1):11-19.
- [12] 李小虎, 汤中立, 初凤友. 金昌市铜镍矿区周围土壤中重金属的迁移特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2009, 39(1):131-136.
LI Xiao-hu, TANG Zhong-li, CHU Feng-you. Transfer behavior of heavy metals in soil around Cu-Ni mining area in Jinchang[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2009, 39(1):131-136.
- [13] 贾丽, 刘建华, 张璐, 等. 吉林省红旗岭和漂河川镍矿区耕地土壤重金属污染特征[J]. 吉林农业大学学报, 2015, 37(3):338-345.
JIA Li, LIU Jian-hua, ZHANG Lu, et al. Characteristics of heavy metal pollution in farmland soil of the two nickel mines of Hongqiling and Piaohechuan, Jilin Province[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2015, 37(3):338-345.
- [14] 张继, 熊华斌, 高云涛, 等. 滇南镍矿区火龙果果实及果园土壤中重金属污染评价[J]. 贵州农业科学, 2016, 44(6):164-166.
ZHANG Ji, XIONG Hua-bin, GAO Yun-tao, et al. Assessment of heavy metal pollution in pitaya orchard soil and fruits around nickel mining area of southern Yunnan[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2016, 44(6):164-166.
- [15] Pasava J, Bohdan K, Karel Z, et al. Environmental impacts of mining of Ni-Mo black shale-hosted deposits in the Zunyi region, southern China: Preliminary results of the study of toxic metals in the system rock-soil-plant[J]. *Bulletin of Geosciences*, 2003, 78(3):251-260.
- [16] Ponavic M, Pasava J, Vymazalova A, et al. Fractionation of toxic trace elements in soils around Mo-Ni black shale-hosted mines, Zunyi region, southern China: Environmental implications[J]. *Bulletin of Geosciences*, 2006, 81(3):197-206.
- [17] 周明忠, 罗泰义, 李正祥, 等. 遵义牛蹄塘组底部凝灰岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及其地质意义[J]. 科学通报, 2008, 53(1):104-110.
ZHOU Ming-zhong, LUO Tai-yi, LI Zheng-xiang, et al. Zircon U-Pb age and its geological significance of the tuff zircon at the bottom of Zunyi Niutitang formation[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(1):104-110.
- [18] 冯彩霞, 刘 荣, 胡瑞忠, 等. 遵义下寒武统富硒黑色岩系地球化学成因和硒富集机理[J]. 地球科学, 2010, 35(6):947-958.
FENG Cai-xia, LIU Shen, HU Rui-zhong, et al. Geochemistry of Lower Cambrian Se-rich black rock series in Zunyi, Guizhou Province, southwest China: The petrogenesis and enrichment mechanism of selenium[J]. *Earth Science*, 2010, 35(6):947-958.
- [19] 刘 峰, 秦樊鑫, 胡继伟, 等. 不同混合酸消解样品对电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中重金属含量的影响[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47:951-954.
LIU Feng, QIN Fan-xin, HU Ji-wei, et al. Effects of different acid mixtures for sample digestion on the ICP-AES determination of heavy

- metal elements in soil[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2011, 47: 951-954.
- [20] 王吉秀, 祖艳群, 陈海燕, 等. 中药材圆果中重金属检测的消解方法研究[J]. 云南农业大学学报, 2011, 26(6): 856-860.
- WANG Ji-xiu, ZU Yan-qun, CHEN Hai-yan, et al. Determination of heavy metal contents in Chinese medicinal materials by different pre-treatment methods[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2011, 26(6): 856-860.
- [21] Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River [J]. *Geojournal*, 1969, 2: 108-118.
- [22] Loska K, Wiechuda D, Barska B, et al. Assessment of arsenic enrichment of cultivated soils in southern Poland[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2003, 12(2): 187-192.
- [23] 郭笑笑, 刘丛强, 朱兆洲, 等. 土壤重金属污染评价方法[J]. 生态学杂志, 2011, 30(5): 889-896.
- GUO Xiao-xiao, LIU Cong-qiang, ZHU Zhao-zhou, et al. Evaluation methods for soil heavy metals contamination: A review[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(5): 889-896.
- [24] Krishna A K, Mohan K R, Murthy N N, et al. Assessment of heavy metal contamination in soils around chromite mining areas, Nuggihalli, Karnataka, India[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 70(2): 699-708.
- [25] Forstner U, Muller G. Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments: Geochemical background, man's influence and environmental impact[J]. *Geojournal*, 1981, 5(5): 417-432.
- [26] 王春霖, 陈永亨, 齐剑英, 等. 粤西某硫酸厂周边作物及其种植土壤中铊污染及其潜在生态风险[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(7): 1276-1281.
- WANG Chun-lin, CHEN Yong-heng, QI Jian-ying, et al. Thallium contamination and its potential ecological risk from crops and their arable soils around a sulfuric acid factory in western Guangdong Province, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(7): 1276-1281.
- [27] 中华人民共和国卫生部. 中国居民营养与健康现状[R]. 北京: 中华人民共和国卫生部, 2004.
- Ministry of Health of the People's Republic of China. National Nutrition and Health Status of Chinese Residents[R]. Beijing: Ministry of Health of the People's Republic of China, 2004.
- [28] USEPA. Exposure Factors Handbook[R]. EPA/600/P-95/002Fa (Update to Exposure Factors Handbook (EPA/600/8-89/043)). Washington, D C: Environmental Protection Agency Region I, 1997.
- [29] Wang L D. Report on the nutrition and health of Chinese: 2002 comprehensive report[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2004: 25-27.
- [30] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- China National Environmental Monitoring Centre. Chinese soil element background value[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.
- [31] 中华人民共和国环境保护部. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. GB 15618—1995 Environmental quality standard for soils[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2006.
- [32] 杨惠芬. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- YANG Hui-fen. Standard manual for hygienic physical and chemical inspection of food[M]. Beijing: China Standards Press, 1998.
- [33] 周洁, 胡凯, 边立曾, 等. 贵州遵义下寒武统黑色岩系 Ni-Mo 多金属矿地球化学特征及成矿作用[J]. 矿床地质, 2008, 27(6): 742-750.
- ZHOU Jie, HU Kai, BIAN Li-zeng, et al. Geochemical characteristics and ore-forming processes of Ni-Mo polymetallic deposits in Lower Cambrian black shale, Zunyi, Guizhou Province[J]. *Mineral Deposits*, 2008, 27(6): 742-750.
- [34] Fang W, Hu R, Wu P. Influence of black shales on soils and edible plants in the Ankang area, Shaanxi Province, P. R. of China[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2002, 24(1): 35-46.
- [35] 罗泰义, 张欢, 李晓彪, 等. 遵义牛蹄塘组黑色岩系中多元素富集层的主要矿化特征[J]. 矿物学报, 2003, 23(4): 296-302.
- LUO Tai-yi, ZHANG Huan, LI Xiao-biao, et al. Mineralization characteristics of the multi-element-rich strata in the Niutitang formation black shale series, Zunyi, Guizhou, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2003, 23(4): 296-302.
- [36] Chabukdhara M, Nema A K. Heavy metals assessment in urban soil around industrial clusters in Ghaziabad, India: Probabilistic health risk approach[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2013, 87(1): 57.
- [37] Lim H S, Lee J S, Chon H T, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2008, 96(2/3): 223-230.
- [38] Wu Y G, Xu Y N, Zang J H, et al. Evaluation of ecological risk and primary empirical research on heavy metals in polluted soil over Xiaoqinling gold mining region, Shaanxi, China[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(4): 688-694.
- [39] 王兴富. 遵义松林 Ni-Mo 多金属矿区耕地土壤 Cd 的生态风险评估[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2017.
- WANG Xing-fu. The ecological risk assessment of Cd in the cultivated soils around the Ni-Mo polymetallic mining area, Songlin, Zunyi [D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2017.
- [40] 顾秉谦. 贵州遵义松林 Ni-Mo 多金属矿区土壤砷、铊生态风险评估[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2017.
- GU Bing-qian. Ecological risk assessment of arsenic and thallium in the soil around the Ni-Mo polymetal mining area in Songlin, Zunyi, Guizhou[D]. Guiyang: Guizhou Normal University, 2017.
- [41] 金昭贵, 周明忠. 遵义松林 Ni-Mo 矿区耕地土壤铊污染及潜在生态风险初步评价[J]. 地球与环境, 2013, 41(3): 274-280.
- JIN Zhao-gui, ZHOU Ming-zhong. Preliminary assessment on contamination and potential ecological risk of thallium in cultivated soils around the Ni-Mo mining area in Songlin, Zunyi[J]. *Earth and Envi-*

- ronment, 2013, 41(3):274-280.
- [42] 金昭贵, 周明忠. 遵义松林Ni-Mo矿区耕地土壤的镉砷污染及潜在生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(12):2367-2373.
JIN Zhao-gui, ZHOU Ming-zhong. An assessment on contamination and potential ecological risk of cadmium and arsenic in the cultivated soils around the Ni-Mo mining area in Songlin, Zunyi, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(12):2367-2373.
- [43] 林华, 张学洪, 梁延鹏, 等. 复合污染下Cu、Cr、Ni和Cd在水稻植株中的富集特征[J]. 生态环境学报, 2014, 12:1991-1995.
LIN Hua, ZHANG Xue-hong, LIANG Yan-peng, et al. Enrichment of heavy metals in rice under combined pollution of Cu, Cr, Ni and Cd[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 12:1991-1995.
- [44] 廖金凤. 电镀废水中铜锌铬镍对农业环境的影响[J]. 生态与农村环境学报, 1999, 15(4):52-55.
LIAO Jin-feng. Effect of Cu, Zn, Cr and Ni in electroplating wastewater on agricultural environment[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 1999, 15(4):52-55.
- [45] Woldetsadik D, Drechsel P, Keraita B, et al. Heavy metal accumulation and health risk assessment in wastewater-irrigated urban vegetable farming sites of Addis Ababa, Ethiopia[J]. *International Journal of Food Contamination*, 2017, 4(1):9.
- [46] 罗丹. 钴、镍在土壤-植物系统中的转移规律及健康风险研究[D]. 福州:福建农林大学, 2009.
LUO Dan. Study on the transfer characteristics of cobalt and nickel in soil-plant system and their health risk assessment[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2009.