

## ◆环境保护◆

贵州松桃矿区洞穴水重金属分布特征及污染评价<sup>\*</sup>

徐承香, 雷莉莎, 张思强, 杜维锋, 胡碧露, 卓 瑞, 龙辉远

(贵州师范大学生命科学院, 贵州贵阳 550025)

**摘要:** 为了解松桃矿区洞穴水的重金属含量及污染状况, 确保居民饮用洞穴水安全, 本研究选取 5 个代表洞穴作为研究对象, 分析检测不同水期洞穴水中 9 种重金属含量及分布特征, 并采用内梅罗综合指数法和健康风险评估相结合的方法, 对洞穴水进行重金属污染评估。结果表明, 松桃矿区洞穴水重金属平均浓度为  $Mn > Cr > Zn > Ni > Pb > Cu > As > Hg > Cd$ , 未超过《地下水质量标准》Ⅲ类标准。洞穴水中重金属浓度在枯水期最高。Spearman 相关性分析表明,  $Cd-Cr$ 、 $Cd-Pb$ 、 $Cd-Zn$ 、 $Cd-Ni$ 、 $Cu-As$ 、 $Cu-Zn$ 、 $Pb-Zn$ 、 $Ni-Zn$ 、 $As-Zn$  几组元素间具有共同的物质来源或地球化学特性相近。内梅罗综合指数法研究结果表明, 洞穴水处于清洁水平。健康风险评估表明,  $Cr$  所致健康风险超过英国皇家协会等最大可接受风险( $1.0 \times 10^{-6} a^{-1}$ ), 说明长期饮用不加处理的洞穴水会产生潜在致癌风险。健康总风险主要来自致癌重金属, 其中,  $Cr$  的平均贡献率最大(86.77%), 应作为优先管理的污染物。儿童受到的健康风险高于成人。综合来看, 松桃矿区洞穴水目前适用作生活饮用水源, 但如果长期饮用, 会有致癌风险, 建议饮用时加以处理, 如采用净水器过滤后再饮用, 儿童尽量不要直接饮用洞穴水。

**关键词:** 重金属 健康风险评估 内梅罗综合指数法 洞穴水 松桃矿区

中图分类号: X523, X820.4 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2021)03-0272-12

DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20210830.009

## 0 引言

在许多国家或地区, 岩溶地下水通常是生活饮用水、农业灌溉水和工业用水的主要淡水来源<sup>[1]</sup>。一般说来, 地下水中的重金属主要来源于岩石的化学风化作用, 但地表采矿、冶炼、农业灌溉、工业废水排放等

产生的重金属也会渗入地下水<sup>[2]</sup>。水是所有环境中至关重要的物质, 水质被认为是影响生物体健康或疾病状态的主要因素<sup>[3]</sup>, 生活饮用水的安全状况是衡量我国农村居民生活质量和经济发展水平的重要标准之一<sup>[4]</sup>。重金属具有难降解性、毒性和生物累积性等特点, 被认为是环境中有害污染物或潜在有毒物

收稿日期: 2021-04-02

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(31660152), 贵州省科技计划项目(黔科合基础[2017]1416)和贵州省科技计划项目(黔科合平台人才[2017]5726号)资助。

## 【作者简介】

徐承香(1984-), 女, 博士, 副教授, 主要从事洞穴生态和环境污染研究, E-mail: xcxiang119@163.com。

## 【引用本文】

徐承香, 雷莉莎, 张思强, 等. 贵州松桃矿区洞穴水重金属分布特征及污染评价[J]. 广西科学, 2021, 28(3): 272-283.

XU C X, LEI L S, ZHANG S Q, et al. Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals of Cave Water in Mining Area in Songtao County, Guizhou Province [J]. Guangxi Sciences, 2021, 28(3): 272-283.

质<sup>[5]</sup>。必需重金属元素(Cu、Zn、Cr等)在特定浓度下是生物和人体必需的,但在高浓度下会干扰必要的生化机能而产生毒性作用,非必需重金属元素(Pb、Cd、Hg、As等)的毒性极高,对生物体有严重危害<sup>[6]</sup>。如饮用水中As污染会导致癌症、肺病、皮肤病变、高血压等疾病<sup>[7]</sup>,高浓度Cu和Mn会导致神经系统疾病<sup>[8]</sup>,Pb可能导致头痛、腹痛、神经损伤、胃癌、肺癌等<sup>[7,9]</sup>。

岩溶含水层具有快速渗透、长距离运移等特点,使其比其他水文地质环境更容易受到污染<sup>[1]</sup>,因此,对洞穴岩溶地下水重金属污染状况的评价十分有必要。关于水体重金属污染评价方法较多,如赵德文等<sup>[10]</sup>综述了水体重金属污染评价中使用较多的5类评价方法,即指数法、模糊综合法、因子分析法、灰色关联法和物元分析法;高学民等<sup>[11]</sup>运用人工神经网络BP模型对长江干流及主要支流的水质进行分类研究。目前,由美国环境保护署(US EPA)推荐的健康风险评估模型已被广泛应用于对地下水的重金属污染评估,如有对印度苏伯尔纳雷卡河流域地下水<sup>[2]</sup>、孟加拉国出口加工区周边地下水<sup>[12]</sup>、印度安得拉邦普拉喀桑县58个村庄的饮用和烹任用地下水<sup>[13]</sup>、云南莽麦地流域地下水<sup>[14]</sup>、广西崇左响水地区地下水<sup>[15]</sup>等的健康风险评估研究。

在我国西南岩溶区的农村,居民一般开采浅层地下水作为饮用水源<sup>[14]</sup>。贵州处于西南岩溶区的中心地带,洞穴数量分布多,水流域系统较发达,洞穴水作为特殊的地下水,成了山区居民的水源之一。国内对洞穴内水体的重金属污染特征和风险评估报道较少<sup>[16,17]</sup>,已有的研究未系统性进行洞穴水体重金属污染的季节性(或不同水期)的对比性分析。松桃位于贵州省东北部,是我国三大锰矿基地之一。据调查,松桃境内农村有部分居民直接以洞穴水作为生活饮用水源或农业灌溉水源。已有研究表明松桃锰矿区地表水及沉积物受到重金属污染,存在不同程度生态危害<sup>[18]</sup>,松桃寨英镇洞外地下水中的Cr、As产生了一定的致癌风险<sup>[19]</sup>。为全面了解松桃矿区洞穴水的环境质量,确保居民饮用洞穴水安全,本研究选取5个代表洞穴作为研究对象,分析检测在不同水期洞穴水中9种重金属(Cr、Cd、As、Pb、Cu、Hg、Zn、Ni、Mn)含量及分布特征,采用内梅罗综合指数法和健康风险评估相结合的方法,对洞穴水进行重金属污染评估,以期为该研究区洞穴用水安全和人类健康保障提供科学依据,为岩溶地区地下水的开发利用和保护提

供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

松桃县位于贵州省东北边缘,东经 $108^{\circ}35'42''$ – $109^{\circ}23'30''$ ,北纬 $27^{\circ}49'40''$ – $28^{\circ}30'20''$ ,海拔285–2 493.8 m。国土面积3 409 km<sup>2</sup>,总人口74万,属中亚热带季风气候。岩石类型多样,有砂页岩、石灰岩,也有河流沉积或海相沉积,这些岩石受构造、侵蚀、溶蚀、堆积互相作用形成了较多的天然洞穴。境内矿产资源丰富,已探明具有开发价值的矿产就有20余种,如锰矿、铅锌矿等。其中,锰矿已探明储量 $5.7 \times 10^8$  t,总的资源潜力超过 $1 \times 10^9$  t<sup>[20]</sup>,占全国储量的1/4,享有“锰都”之称。本研究选取5个代表洞穴,研究区地理位置和洞穴分布见图1。

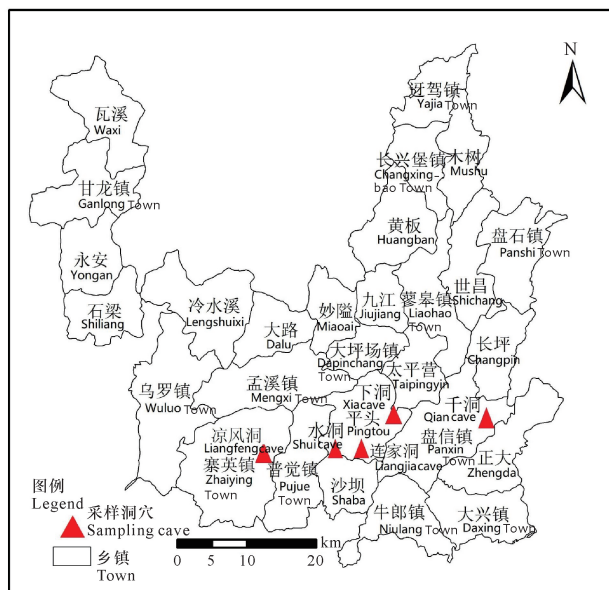


图1 研究区地理位置和采样洞穴分布示意

Fig. 1 Geographic location and distribution of sampling caves in the study area

### 1.2 样品采集

平水期(2019年3–4月)、丰水期(2019年8月)和枯水期(2019年12月–2020年1月)进行野外调查采样,选取5个代表洞穴(位于锰矿区及附近,洞内全年有水)进行研究。各洞穴按有光带、弱光带、黑暗带<sup>[16]</sup>划分样点。1<sup>#</sup>–4<sup>#</sup>样点分别代表凉风洞的进口有光带、进口弱光带、黑暗带和出口有光带;5<sup>#</sup>–7<sup>#</sup>分别代表下洞的有光带、弱光带和黑暗带;8<sup>#</sup>–10<sup>#</sup>分别代表水洞的有光带、弱光带和黑暗带;11<sup>#</sup>–13<sup>#</sup>分别代表连家洞的有光带、弱光带和黑暗带;14<sup>#</sup>–16<sup>#</sup>分别代表千洞的有光带、弱光带和黑暗带。

按照《水质采样技术指导》(HJ 494-2009)采样,用JC-800 采水器采集水样,各样点采集 500 mL。水样经 0.45  $\mu\text{m}$  孔径滤膜过滤,装入洗净的聚四氟乙烯瓶中,加高纯  $\text{HNO}_3$  酸化,使  $\text{pH}<2$ ,冷藏箱运回实验室,于 4 $^\circ\text{C}$  冰箱密封保存。

### 1.3 重金属浓度测定

使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Nex-ION300X, PE)检测水样中 Cr、Cd、As、Pb、Cu、Hg、Zn、Ni、Mn 浓度。每个水样设置 2 个空白样和 3 个平行样,各指标测定值的相对标准偏差(RSD)均小于 15%。

### 1.4 重金属污染评价

#### 1.4.1 内梅罗综合指数法

内梅罗综合指数法能够反映水体重金属污染现状及各种重金属对复合污染的贡献,是水体重金属污染评价的常用方法,公式如下<sup>[21]</sup>:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i}, \quad (1)$$

$$P_n = \sqrt{\frac{(P_{\max})^2 + (P_{\text{ave}})^2}{2}}, \quad (2)$$

式中,  $P_i$  为重金属  $i$  的单因子污染指数;  $C_i$  为重金属  $i$  的实测浓度;  $S_i$  为重金属  $i$  的标准值,采用《地下水质量标准》Ⅲ类标准值(GB/T 14848-2017)。  $P_n$  为重金属的综合污染指数;  $P_{\max}$  为重金属单因子污染指数的最大值;  $P_{\text{ave}}$  为各金属单因子污染指数的平均值。  $P_i \leq 1$  或  $P_n \leq 0.7$  表示清洁,  $1 < P_i \leq 2$  或  $0.7 < P_n \leq 1$  表示警戒,  $2 < P_i \leq 3$  或  $1 < P_n \leq 2$  表示轻度污染,  $P_i > 3$  或  $P_n > 2$  表示重度污染。

#### 1.4.2 健康风险评估

健康风险评估是通过估算有害因子对人体产生不良影响概率,以评价暴露于该因子下人体健康所受的影响。水中污染物主要通过直接饮水和皮肤接触 2 种途径进入人体,较多研究结果得出,经饮水途径引起的健康风险比皮肤接触途径高 2-3 个数量级<sup>[12,15,22]</sup>,因此本研究仅选用饮水途径来进行健康风险评估,公式如下<sup>[17,23]</sup>:

$$R^c = \sum_{i=1}^k R_i^c = \sum_{i=1}^k \frac{1 - \exp(-D_i Q_i)}{Y}, \quad (3)$$

$$R^n = \sum_{i=1}^m R_i^n = \sum_{i=1}^m \frac{D_i \times 10^{-6}}{Y \times \text{RfD}_i}, \quad (4)$$

$$D_i = \frac{\text{IR} \times C_i}{\text{BW}}, \quad (5)$$

式中,  $R_i^c$  为致癌化学污染物  $i$  经饮水途径所致个人

平均年健康风险( $\text{a}^{-1}$ );  $Q_i$  为致癌化学污染物  $i$  的饮水途径致癌强度系数( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ), Cr、Cd、As 分别为 41.0, 6.1, 15.0  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ <sup>[22]</sup>;  $R_i^n$  为非致癌化学污染物  $i$  经饮水途径所致个人平均年健康风险( $\text{a}^{-1}$ );  $\text{RfD}_i$  为非致癌化学污染物  $i$  的饮水途径参考剂量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ), Pb、Cu、Hg、Zn、Ni、Mn 分别为  $1.4 \times 10^{-3}$ ,  $5.0 \times 10^{-3}$ ,  $3.0 \times 10^{-4}$ ,  $3.0 \times 10^{-1}$ ,  $2.0 \times 10^{-2}$ ,  $1.4 \times 10^{-1}$   $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ <sup>[22,24]</sup>;  $Y$  为平均寿命( $\text{a}$ ), 贵州成年男性、女性和儿童分别取 68.43, 74.11, 71.10  $\text{a}$ <sup>[25]</sup>;  $D_i$  为重金属  $i$  经饮水途径的单位日均暴露剂量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ );  $C_i$  为重金属的实测浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $\text{IR}$  为日平均饮水量( $\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$ ), 成年男性、女性和儿童分别取 1.57, 1.31, 0.754  $\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$ ;  $\text{BW}$  为人体体重, 成年男性、女性和儿童分别取 59.4, 52.1, 22.9  $\text{kg}$ <sup>[17,25]</sup>。

假设各重金属对人体健康水平的危害程度呈累加关系,则洞穴水总的健康风险危害为

$$R = R^c + R^n. \quad (6)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 松桃洞穴水重金属浓度及分布特征

松桃锰矿区洞穴水中 9 种重金属的浓度见表 1。除 Hg、Cd 外,其余重金属检出率均为 100%。重金属浓度为 Cr, 0.105 - 0.648  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Cd, ND - 0.146  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; As, 0.045 - 0.281  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Pb, 0.002 - 1.965  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Cu, 0.008 - 1.395  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Hg, ND - 0.080  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Zn, 0.041 - 1.532  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Ni, 0.071 - 0.528  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; Mn, 0.040 - 52.098  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。各重金属在 3 个水期的浓度平均值为 Mn (1.317  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Cr (0.327  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Zn (0.290  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Ni (0.242  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Pb (0.220  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Cu (0.161  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > As (0.126  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Hg (0.013  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Cd (0.012  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )。与《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)Ⅲ类标准相比,洞穴水重金属浓度均未超标,可以作为集中式的生活饮用水水源以及工业、农业用水。重金属浓度变异系数为 Mn > Cd > Pb > Cu > Hg > Zn > Ni > As > Cr, 说明研究区域洞穴水中的重金属在各样点分布不均匀,时空差异较大,尤其是 Mn 的差异最大,最低浓度(0.040  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )分布在平水期的 12 $^\#$  样点和 14 $^\#$  样点,而最高浓度(52.098  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )分布在丰水期 1 $^\#$  样点,两者相差 1 302 倍。这可能是由于自身地层岩性的原因,成土

过程中元素迁移与富集具有较大差异,造成重金属的丰贫具有不均一性<sup>[14]</sup>。

Kruskal-Wallis 检验表明,枯水期洞穴水中 Cd、Pb、Cu、Zn 浓度显著高于平水期 ( $P < 0.05$ ),丰水期和枯水期洞穴水中 Mn 浓度显著高于平水期 ( $P < 0.05$ ),3 个水期洞穴水中 Cr、As、Hg、Ni 浓度均无显著差异 ( $P > 0.05$ )。从不同水期各洞穴水重金属总

表 1 洞穴水重金属浓度 ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Table 1 Concentration of heavy metals in cave water ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )

重金属 Heavy metals	丰水期 Wet season		平水期 Flat season		枯水期 Dry season		总均值 Total average value	变异系数 Coefficient of variation (%)	标准限值* Standard value
	范围 Range	均值 Average value	范围 Range	均值 Average value	范围 Range	均值 Average value			
Cr	0.105 - 0.551	0.297	0.125 - 0.529	0.309	0.110 - 0.648	0.373	0.327	42.83	50
Cd	ND - 0.006	0.002	ND - 0.007	0.001	0.005 - 0.146	0.032	0.012	201.54	5
As	0.045 - 0.237	0.140	0.061 - 0.124	0.091	0.049 - 0.281	0.147	0.126	47.01	10
Pb	0.003 - 0.041	0.013	0.002 - 0.025	0.005	0.081 - 1.965	0.641	0.220	185.80	10
Cu	0.008 - 0.338	0.114	0.010 - 0.142	0.061	0.083 - 1.395	0.307	0.161	163.30	1 000
Hg	0.006 - 0.080	0.018	0.004 - 0.056	0.014	ND - 0.061	0.008	0.013	121.29	1
Zn	0.059 - 0.332	0.144	0.041 - 0.237	0.134	0.123 - 1.532	0.592	0.290	114.63	1 000
Ni	0.101 - 0.495	0.265	0.133 - 0.528	0.274	0.071 - 0.482	0.188	0.242	54.42	20
Mn	0.096 - 52.098	3.540	0.040 - 0.205	0.087	0.050 - 1.061	0.325	1.317	562.69	100

注:ND 表示未检测出,“\*”表示《地下水质量标准》Ⅲ类标准(GB/T 14848-2017)限值

Note: "ND" indicates that it has not been detected, "\*" is the limit of the Class III standard (GB/T 14848-2017) of the Groundwater Quality Standard

从洞穴内各光带 3 个水期重金属平均总浓度堆积(图 2)看出,重金属含量为  $0.862 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  (12<sup>#</sup> 样点) -  $18.385 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  (1<sup>#</sup> 样点)。Mn (20.23%)、Cr (19.14%)、Zn (15.93%)、Ni (14.28%) 的平均贡献率较大,贡献率最大的样点分别为 1<sup>#</sup>、12<sup>#</sup>、7<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>。5 个洞穴中,水体重金属总平均浓度表现为凉风洞 ( $5.969 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > 下洞 ( $2.768 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > 千洞 ( $2.135 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > 水洞 ( $1.471 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > 连家洞 ( $0.923 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

## 2.2 松桃洞穴水与贵州洞外地表水的重金属浓度比较

将本研究洞穴水与贵州多处洞外地表水重金属

浓度(除凉风洞外)看:枯水期 > 丰水期 > 平水期,这与柳江流域<sup>[24]</sup> 重金属浓度冬季比夏季高的结果基本一致。其原因可能与喀斯特洞穴的特殊结构、水文状况以及洞外河流水的季节性输入变化有关,洞穴的岩溶管道和管道裂隙发育强烈,在丰水期和平水期,受洞外降水影响,洞穴内水位会升高且水流量大,洞穴水中的重金属浓度由于稀释作用而降低<sup>[24,26]</sup>。

浓度相比(表 2),除了松桃矿区地表水 Hg 未检测出和红枫湖 As 含量较低外,本研究洞穴水中大多数重金属含量总体上低于洞外地表水,如六盘水杉树林矿区地表水中 Pb、Zn 的含量分别是松桃洞穴水的 2 161 倍和 592 倍,松桃矿区洞穴外地表水 Mn 的含量是洞穴水的 221 - 14 926 倍。红枫湖 As 含量比本研究洞穴水低,主要是因为红枫湖为贵阳居民的重要饮用水源,对其环境保护、控制均较严格。在洞穴外,Rattan 等<sup>[27]</sup>、杭小帅等<sup>[28]</sup>、林文杰等<sup>[29]</sup> 的研究也得出地表水重金属含量总体高于同区域地下水的结论。



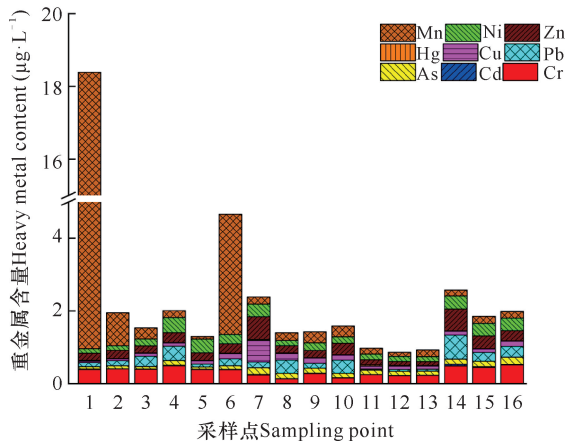


图2 各采样点3个水期重金属平均总浓度堆积

Fig. 2 Stacking diagram of average total concentration of heavy metals in three water periods at each sampling point

此外,将松桃矿区洞穴水与同区域的洞外地下饮用水<sup>[19]</sup>相比,洞穴水中的As、Pb含量远高于洞外地下水,分别是33倍和44倍,其余重金属含量在洞内、洞外均接近,这可能与各洞穴水的组成不同有关,下洞、水洞、凉风洞中有一部分水是由洞外地表水(河流水或小溪)流进洞内,从而可能使这些洞穴内水中的部分重金属含量相对偏高。

洞穴水是一种特殊的地下水。虽然目前对本研究的5个洞穴以及荔波13个洞穴<sup>[16]</sup>内水的重金属浓度与贵州多处洞外地表水的浓度相比较,均得出洞穴水中大部分重金属浓度总体较贵州洞外地表水低的结论,但由于缺乏洞穴附近的地表水数据,今后会直接在洞穴附近选取地表水进行深入对比研究。

表2 松桃洞穴水和贵州洞外地表水中重金属浓度的比较( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )Table 2 Comparison of heavy metals in cave water in Songtao and surface water outside the cave in Guizhou ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )

水域名称 Water name	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Hg	Zn	Ni	Mn	数据来源 Data sources
松桃洞穴水 Cave water of Songtao	0.327	0.012	0.126	0.220	0.161	0.013	0.290	0.242	1.317	本研究 This study
赤水河 Chishui River	4.88	0.53	1.29	3.39	6.31	0.35	-	-	-	[30]
舞阳河 Wuyang River	1.28	1.054	0.847	19.15	22.47	1.02	-	-	-	[31]
红枫湖 Hongfeng Lake	0.734	0.207	0.020	1.003	23.6	0.029	-	-	-	[32]
杨立掌矿区地表水 Surface water of Yanglizhang mining area	0.39 - 1.25	0.14	2.63	0.62	2.76	ND	31.4	-	6 371.17	[18]
白岩溪矿区地表水 Surface water of Baiyanxi mining area	1.58	0.088	1.09	1.71	3.42	ND	11.63	-	3 045.22	[18]
寨郎沟矿区地表水 Surface water of Zhailanggou mining area	0.47	0.019	1.62	0.37	0.87	ND	24.11	-	221.11	[18]
西溪堡矿区地表水 Surface water of Xixibao mining area	0.37	0.26	1.05	0.35	1.52	ND	16.85	-	19 701.77	[18]
杉树林矿区地表水 Surface water of Shanshulin mining area	0.79	1.48	4.69	475.51	3.71	-	171.58	-	84.17	[33]
后河矿区地表水 Surface water of Houhe mining area	2.01	0.43	8.12	18.48	4.89	-	46.98	-	86.02	[33]

注:ND表示未检测出,“-”表示未查阅到该数据

Note: "ND" indicates that it has not been detected, "-" means there is no reference data

### 2.3 松桃洞穴水重金属的相关性

洞穴水的重金属浓度 Spearman 相关性分析结

果见表3。Cd - Cr、Cd - Pb、Cd - Zn、Cd - Ni、As - Cu、Pb - Zn、Zn - Ni 几组元素之间存在极显著正相

关关系 ( $P < 0.01$ ), 相关系数均在 0.6 以上, Zn - As、Zn - Cu 之间存在显著正相关关系 ( $P < 0.05$ ), 相关系数分别为 0.535, 0.524, 说明这些元素两两之间具有部分共同的物质来源或地球化学特性很相近, 尤其是 Cd - Zn、As - Cu 之间的关系最为密切, 含量受彼此影响较大。本研究中 Cu 与 Zn、As 存在显著正相关关系或极显著正相关关系, 是因为 Cu、Zn、As 均为亲铜元素, 影响他们形成和迁移富集的最主要因素是酸碱度<sup>[34]</sup>, 本研究洞穴水 pH 值为 7.0 - 8.3, 差异不大。Hg - Pb、Hg - Cr、Hg - Cd、Hg - Zn 4 组元素之间存在极显著负相关或显著负相关关系, 说明他们之间来源不同或地球化学特性差异较大。Mn 与其他重金属之间的相关性较弱, 尤其是 Mn - Cr、Mn - Cd、Mn - Hg、Mn - Zn 4 组元素之间相关系数均小于 0.1, 说明 Mn 与这些元素之间无相同来源。

表 3 洞穴水重金属之间的相关关系矩阵

Table 3 Matrix of correlation between heavy metals in cave water

	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Hg	Zn	Ni	Mn
Cr	1.000								
Cd	0.632**	1.000							
As	0.041	0.426	1.000						
Pb	0.368	0.647**	0.476	1.000					
Cu	-0.226	0.306	0.750**	0.388	1.000				
Hg	-0.568*	-0.556*	-0.435	-0.688**	-0.285	1.000			
Zn	0.397	0.750**	0.535*	0.721**	0.524*	-0.538*	1.000		
Ni	0.462	0.676**	0.368	0.474	0.468	-0.438	0.650**	1.000	
Mn	-0.024	0.050	-0.229	0.165	-0.126	0.091	0.000	-0.388	1.000

注: "\*"和"\*\*"分别表示在 0.05 和 0.01 水平(双侧)上显著相关

Note: "\*" and "\*\*" mean significantly correlated at the 0.05 and 0.01 levels (both sides), respectively

## 2.4 松桃洞穴水重金属污染评价

### 2.4.1 重金属污染综合评价

采用内梅罗综合指数法对洞穴水重金属污染现状评价的结果见表 4。从 3 个水期的各种重金属单因子污染指数均值看, Pb、Hg、As、Ni、Mn 对综合污染的贡献较大, 但所有重金属元素的单因子污染指数均低于 1.0, 处于清洁水平。即使 Mn 在凉风洞有光带丰水期的污染指数最高(0.521), 但该洞丰水期

Mn 的平均污染指数仅为 0.136, 均低于 1.0。从各水期的综合污染指数均值看, 除凉风洞外, 枯水期的综合污染指数高于丰水期和平水期, 说明枯水期洞穴水的重金属污染水平高于丰水期和平水期。但 5 个洞穴各水期综合污染指数均远低于 0.7, 处于清洁水平。总体说明松桃矿区洞穴水未受重金属污染, 为清洁水平。

表 4 洞穴水重金属污染综合评价

Table 4 Comprehensive evaluation of heavy metal pollution in cave water

洞穴 Cave	水期 Water period	单因子污染指数 Single factor pollution index ( $P_i$ )									综合污染指数 Comprehensive pollution index ( $P_n$ )
		Cr	Cd	As	Pb	Cu	Hg	Zn	Ni	Mn	
凉风洞 Liangfeng cave	丰水期 Wet season	0.007 8	0.000 4	0.007 2	0.000 9	0.000 1	0.018 0	0.000 1	0.013 0	0.136 0	0.097 2
	平水期 Flat season	0.008 8	0.000 0	0.007 8	0.000 3	0.000 0	0.014 4	0.000 2	0.012 6	0.000 9	0.010 8
	枯水期 Dry season	0.008 6	0.005 3	0.010 9	0.069 7	0.000 1	0.002 3	0.000 4	0.006 1	0.004 3	0.050 0
下洞 Xia cave	丰水期 Wet season	0.005 0	0.000 5	0.014 7	0.001 0	0.000 2	0.031 9	0.000 2	0.017 7	0.001 2	0.023 3

续表 4

Continued table 4

洞穴 Cave	水期 Water period	单因子污染指数 Single factor pollution index ( $P_i$ )									综合污染指数 Comprehensive pollution index ( $P_n$ )
		Cr	Cd	As	Pb	Cu	Hg	Zn	Ni	Mn	
水洞 Shui cave	平水期 Flat season	0.005 2	0.000 0	0.007 1	0.000 5	0.000 1	0.028 2	0.000 1	0.016 0	0.000 7	0.020 4
	枯水期 Dry season	0.006 5	0.005 7	0.019 6	0.036 2	0.001 0	0.000 0	0.001 0	0.018 9	0.002 5	0.026 6
	丰水期 Wet season	0.002 4	0.000 1	0.019 5	0.002 3	0.000 1	0.009 3	0.000 1	0.008 4	0.001 2	0.014 2
	平水期 Flat season	0.003 9	0.000 0	0.010 5	0.000 3	0.000 1	0.012 0	0.000 1	0.009 7	0.001 1	0.009 0
连家洞 Lianjia cave	枯水期 Dry season	0.005 0	0.004 4	0.011 7	0.083 8	0.000 2	0.002 5	0.000 5	0.008 2	0.005 9	0.060 0
	丰水期 Wet season	0.003 7	0.000 5	0.009 8	0.000 4	0.000 1	0.016 3	0.000 2	0.007 2	0.002 6	0.011 9
	平水期 Flat season	0.004 8	0.000 0	0.009 1	0.000 3	0.000 1	0.010 5	0.000 1	0.009 1	0.000 6	0.007 9
	枯水期 Dry season	0.005 6	0.001 2	0.015 7	0.012 3	0.000 1	0.035 1	0.000 1	0.004 6	0.001 4	0.025 5
千洞 Qian cave	丰水期 Wet season	0.010 2	0.000 9	0.021 1	0.002 2	0.000 1	0.012 1	0.000 1	0.020 1	0.002 6	0.015 9
	平水期 Flat season	0.007 4	0.000 8	0.011 5	0.001 1	0.000 1	0.006 1	0.000 1	0.021 5	0.001 0	0.015 7
	枯水期 Dry season	0.011 2	0.016 0	0.016 9	0.117 0	0.000 2	0.000 0	0.001 0	0.010 3	0.001 7	0.083 8
	总均值 Total average value	0.006 4	0.002 4	0.012 9	0.021 9	0.000 2	0.013 2	0.000 3	0.012 2	0.010 9	0.031 5

#### 2.4.2 重金属健康风险评价

致癌化学污染物 Cr、Cd、As 所致的健康风险范围: 成年男性分别为  $2.99 \times 10^{-6} - 7.60 \times 10^{-6} a^{-1}$ 、 $6.72 \times 10^{-9} - 6.94 \times 10^{-8} a^{-1}$ 、 $4.99 \times 10^{-7} - 9.55 \times 10^{-7} a^{-1}$ ; 成年女性分别为  $2.62 \times 10^{-6} - 6.68 \times 10^{-6} a^{-1}$ 、 $5.90 \times 10^{-9} - 6.10 \times 10^{-8} a^{-1}$ 、 $4.38 \times 10^{-7} - 8.39 \times 10^{-7} a^{-1}$ ; 儿童分别为  $3.58 \times 10^{-6} - 9.12 \times 10^{-6} a^{-1}$ 、 $8.05 \times 10^{-9} - 8.32 \times 10^{-8} a^{-1}$ 、 $5.98 \times 10^{-7} - 1.14 \times 10^{-6} a^{-1}$  (表 5)。由此可看出, 致癌化学污染物所致的健康风险为  $Cr > As > Cd$ , 这与贵州荔波洞穴水<sup>[16]</sup>、铜仁矿区农村地下饮用水<sup>[19]</sup>、柳江流域饮用水源<sup>[24]</sup>、新疆拜城县农牧区饮

用水<sup>[35]</sup>等结果一致。5 个洞穴中 Cr 所致的成年男性、成年女性和儿童的健康风险虽然未超过美国环境保护署推荐的最大可接受风险 ( $1.0 \times 10^{-4} a^{-1}$ ), 但均超过了英国皇家协会、瑞典环境保护局、荷兰建设和环境部推荐的最大可接受风险 ( $1.0 \times 10^{-6} a^{-1}$ )<sup>[35]</sup>。一般而言, 个人的致癌风险值为  $10^{-6} - 10^{-4} a^{-1}$ , 表示存在潜在风险<sup>[36]</sup>。因此, 如果长期饮用不加处理的洞穴水, 会存在潜在致癌风险。

非致癌化学污染物 Pb、Cu、Hg、Zn、Ni、Mn 所致的健康风险集中在  $10^{-13} - 10^{-11} a^{-1}$ , 其大小顺序为  $Pb > Hg > Cu > Ni > Mn > Zn$ 。与同区域洞外地下饮用水的研究结果<sup>[19]</sup>相比, 松桃矿区洞外地下水 Pb、

Cu、Hg、Zn、Ni、Mn 引起的健康风险平均值主要集中在  $10^{-12} - 10^{-11} a^{-1}$ , Pb 的风险值小于本研究, Cu、Hg、Ni、Mn 的风险值与本研究相当, 而 Zn 的风险值略高于本研究。

成年男性、女性、儿童的健康总风险分别为  $3.81 \times 10^{-6} - 8.63 \times 10^{-6} a^{-1}$ 、 $3.35 \times 10^{-6} - 7.58 \times 10^{-6} a^{-1}$  和  $4.57 \times 10^{-6} - 1.03 \times 10^{-5} a^{-1}$ 。5 个洞穴的健康总风险排序为千洞 > 凉风洞 > 下洞 > 连家洞 > 水洞。从重金属元素对健康总风险的贡献看, 致癌重金属元素所产生的健康风险值约是非致癌重金属元素所产生的健康风险值的  $10^6$  倍, 即健康总

风险主要来自于致癌重金属元素, 这与很多研究结果一致<sup>[15,16,24,37,38]</sup>, 致癌风险的空间分布表明了该研究地区的健康风险格局。特别是 Cr 健康总风险的平均贡献率最大, 为 86.77%, 因此, Cr 应作为研究区域优先控制管理的重金属污染物。从不同类人群受到的健康风险来看, 儿童受到的健康风险最高, 成年男性次之, 成年女性最低, 这与赵宇中等<sup>[38]</sup>的研究结果一致。说明儿童对重金属的敏感度要高于成人, 更容易受到重金属的危害, 可能与儿童年龄小、身体免疫力和耐受能力较低有关。因此, 应加强对儿童饮用水安全的控制和管理。

表 5 洞穴水重金属经饮水途径所致的个人平均年健康风险和总健康风险 ( $a^{-1}$ )

Table 5 Average annual health risk and total risk of adults and children from metals in cave water via drinking water ( $a^{-1}$ )

人群 Crowd	洞穴 Cave	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Hg	Zn	Ni	Mn	总风险 Total risk
成年男性 Adult males	凉风洞 Liangfeng cave	$6.65 \times 10^{-6}$	$2.24 \times 10^{-8}$	$4.99 \times 10^{-7}$	$6.52 \times 10^{-11}$	$4.74 \times 10^{-12}$	$1.49 \times 10^{-11}$	$2.91 \times 10^{-13}$	$4.08 \times 10^{-12}$	$1.30 \times 10^{-11}$	$7.17 \times 10^{-6}$
	下洞 Xia cave	$4.39 \times 10^{-6}$	$2.45 \times 10^{-8}$	$8.00 \times 10^{-7}$	$3.46 \times 10^{-11}$	$3.30 \times 10^{-11}$	$2.58 \times 10^{-11}$	$5.92 \times 10^{-13}$	$6.76 \times 10^{-12}$	$4.04 \times 10^{-13}$	$5.21 \times 10^{-6}$
	水洞 Shui cave	$2.99 \times 10^{-6}$	$1.77 \times 10^{-8}$	$8.04 \times 10^{-7}$	$7.94 \times 10^{-11}$	$1.17 \times 10^{-11}$	$1.02 \times 10^{-11}$	$3.13 \times 10^{-13}$	$3.38 \times 10^{-12}$	$7.49 \times 10^{-13}$	$3.81 \times 10^{-6}$
	连家洞 Lianjia cave	$3.73 \times 10^{-6}$	$6.72 \times 10^{-9}$	$6.68 \times 10^{-7}$	$1.19 \times 10^{-11}$	$6.52 \times 10^{-12}$	$2.66 \times 10^{-11}$	$1.64 \times 10^{-13}$	$2.69 \times 10^{-12}$	$4.28 \times 10^{-13}$	$4.40 \times 10^{-6}$
	千洞 Qian cave	$7.60 \times 10^{-6}$	$6.94 \times 10^{-8}$	$9.55 \times 10^{-7}$	$1.11 \times 10^{-10}$	$8.80 \times 10^{-12}$	$7.82 \times 10^{-12}$	$5.36 \times 10^{-13}$	$6.69 \times 10^{-12}$	$4.89 \times 10^{-13}$	$8.63 \times 10^{-6}$
	均值 Average value	$5.07 \times 10^{-6}$	$2.81 \times 10^{-8}$	$7.45 \times 10^{-7}$	$6.03 \times 10^{-11}$	$1.29 \times 10^{-11}$	$1.70 \times 10^{-11}$	$3.79 \times 10^{-13}$	$4.72 \times 10^{-12}$	$3.01 \times 10^{-12}$	$5.85 \times 10^{-6}$
成年女性 Adult females	凉风洞 Liangfeng cave	$5.84 \times 10^{-6}$	$1.97 \times 10^{-8}$	$4.38 \times 10^{-7}$	$5.72 \times 10^{-11}$	$4.17 \times 10^{-12}$	$1.31 \times 10^{-11}$	$2.56 \times 10^{-13}$	$3.58 \times 10^{-12}$	$1.14 \times 10^{-11}$	$6.30 \times 10^{-6}$
	下洞 Xia cave	$3.86 \times 10^{-6}$	$2.15 \times 10^{-8}$	$7.03 \times 10^{-7}$	$3.04 \times 10^{-11}$	$2.90 \times 10^{-11}$	$2.26 \times 10^{-11}$	$5.20 \times 10^{-13}$	$5.94 \times 10^{-12}$	$3.55 \times 10^{-13}$	$4.58 \times 10^{-6}$
	水洞 Shui cave	$2.62 \times 10^{-6}$	$1.55 \times 10^{-8}$	$7.07 \times 10^{-7}$	$6.98 \times 10^{-11}$	$1.02 \times 10^{-11}$	$8.95 \times 10^{-12}$	$2.75 \times 10^{-13}$	$2.97 \times 10^{-12}$	$6.58 \times 10^{-13}$	$3.35 \times 10^{-6}$
	连家洞 Lianjia cave	$3.27 \times 10^{-6}$	$5.90 \times 10^{-9}$	$5.87 \times 10^{-7}$	$1.04 \times 10^{-11}$	$5.73 \times 10^{-12}$	$2.33 \times 10^{-11}$	$1.44 \times 10^{-13}$	$2.36 \times 10^{-12}$	$3.76 \times 10^{-13}$	$3.86 \times 10^{-6}$
	千洞 Qian cave	$6.68 \times 10^{-6}$	$6.10 \times 10^{-8}$	$8.39 \times 10^{-7}$	$9.72 \times 10^{-11}$	$7.73 \times 10^{-12}$	$6.86 \times 10^{-12}$	$4.71 \times 10^{-13}$	$5.88 \times 10^{-12}$	$4.29 \times 10^{-13}$	$7.58 \times 10^{-6}$
	均值 Average value	$4.45 \times 10^{-6}$	$2.47 \times 10^{-8}$	$6.55 \times 10^{-7}$	$5.30 \times 10^{-11}$	$1.14 \times 10^{-11}$	$1.50 \times 10^{-11}$	$3.33 \times 10^{-13}$	$4.15 \times 10^{-12}$	$2.64 \times 10^{-12}$	$5.13 \times 10^{-6}$
儿童 Children	凉风洞 Liangfeng cave	$7.97 \times 10^{-6}$	$2.68 \times 10^{-8}$	$5.98 \times 10^{-7}$	$7.81 \times 10^{-11}$	$5.69 \times 10^{-12}$	$1.78 \times 10^{-11}$	$3.49 \times 10^{-13}$	$4.89 \times 10^{-12}$	$1.56 \times 10^{-11}$	$8.60 \times 10^{-6}$



续表 5

Continued table 5

人群 Crowd	洞穴 Cave	Cr	Cd	As	Pb	Cu	Hg	Zn	Ni	Mn	总风险 Total risk
	下洞 Xia cave	$5.26 \times 10^{-6}$	$2.93 \times 10^{-8}$	$9.59 \times 10^{-7}$	$4.14 \times 10^{-11}$	$3.96 \times 10^{-11}$	$3.09 \times 10^{-11}$	$7.09 \times 10^{-13}$	$8.11 \times 10^{-12}$	$4.85 \times 10^{-13}$	$6.25 \times 10^{-6}$
	水洞 Shui cave	$3.58 \times 10^{-6}$	$2.12 \times 10^{-8}$	$9.64 \times 10^{-7}$	$9.52 \times 10^{-11}$	$1.40 \times 10^{-11}$	$1.22 \times 10^{-11}$	$3.75 \times 10^{-13}$	$4.06 \times 10^{-12}$	$8.98 \times 10^{-13}$	$4.57 \times 10^{-6}$
	连家洞 Lianjia cave	$4.47 \times 10^{-6}$	$8.05 \times 10^{-9}$	$8.01 \times 10^{-7}$	$1.42 \times 10^{-11}$	$7.82 \times 10^{-12}$	$3.18 \times 10^{-11}$	$1.97 \times 10^{-13}$	$3.23 \times 10^{-12}$	$5.13 \times 10^{-13}$	$5.27 \times 10^{-6}$
	千洞 Qian cave	$9.12 \times 10^{-6}$	$8.32 \times 10^{-8}$	$1.14 \times 10^{-6}$	$1.33 \times 10^{-10}$	$1.06 \times 10^{-11}$	$9.37 \times 10^{-12}$	$6.42 \times 10^{-13}$	$8.02 \times 10^{-12}$	$5.86 \times 10^{-13}$	$1.03 \times 10^{-5}$
	均值 Average value	$6.08 \times 10^{-6}$	$3.37 \times 10^{-8}$	$8.93 \times 10^{-7}$	$7.23 \times 10^{-11}$	$1.55 \times 10^{-11}$	$2.04 \times 10^{-11}$	$4.54 \times 10^{-13}$	$5.66 \times 10^{-12}$	$3.61 \times 10^{-12}$	$7.01 \times 10^{-6}$

从本研究的结果可看出,虽然某些重金属(如Cr)的检出浓度不存在超标,且重金属污染综合评价也处于安全清洁水平,但由于其毒性较大,在进行健康风险评价之后,其健康风险超过了英国皇家协会等国际机构的最大可接受风险值( $1.0 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ ),成为主要风险来源物质。由于成人与儿童、男性与女性的体质、心理、习惯等不同,在进行健康风险评价时,最好分人群计算更切合实际。因此,如果能将饮用水源的健康风险评价列入水质监测或环境评价工作中,将健康风险评价与其他水质评价相结合,能更全面、及时了解饮用水的安全状况,有助于加强饮用水源地水质保护与风险管理。

### 3 结论

研究区洞穴水重金属浓度均值为 Mn ( $1.317 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Cr ( $0.327 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Zn ( $0.290 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Ni ( $0.242 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Pb ( $0.220 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Cu ( $0.161 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > As ( $0.126 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Hg ( $0.013 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) > Cd ( $0.012 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),未超过《地下水质量标准》Ⅲ类标准。在3个水期,研究区洞穴水重金属浓度总体表现为枯水期高于丰水期、平水期。洞穴水重金属含量总体低于贵州多处洞外地表水。研究区洞穴水 Cd-Cr、Cd-Pb、Cd-Zn、Cd-Ni、Cu-As、Cu-Zn、Pb-Zn、Ni-Zn、As-Zn 几组元素间具有共同的物质来源或地球化学特性相近。Hg与Pb、Cr、Cd、Zn之间来源不同或地球化学特性差异较大。内梅罗综合指数法研究结果表明,松桃矿区洞穴水处于清洁水平。健康风险

评价表明,Cr所致的健康风险超过英国皇家协会等最大可接受风险( $1.0 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ ),说明长期饮用不加处理的洞穴水存在潜在致癌风险。健康总风险主要来自致癌重金属,其中,Cr的平均贡献率最大(86.77%),应作为优先管理的污染物。不同人群受到的健康风险为儿童>成年男性>成年女性,应加强对儿童饮用水安全的控制和管理。

综合来看,虽然松桃矿区洞穴水目前适用于生活饮用水源,但如果长期饮用,仍会有潜在致癌风险。由于贵州生态环境的脆弱性,一旦遭到污染,则是地表、地下、水、土壤、大气的三维空间的全位污染,且难治理<sup>[39]</sup>。因此为加强洞穴水质保护,防止洞穴水源地重金属恶化,确保居民饮用洞穴水安全,建议如下:①提高认识,加强宣传。提高居民环境卫生和对饮水安全问题的认识,广泛开展环境保护宣传教育。②重视饮水途径。有研究表明,通过热水壶加热途径后饮用水中重金属所引起的健康风险高于净水器过滤净化途径<sup>[40]</sup>,故建议居民采用净水器过滤净化后再饮用洞穴水,尤其是儿童尽量不要直接饮用洞穴水。③防止污染,保护洞穴水资源。其一,减少和控制工业生产对洞穴水的污染。开发工矿业时,合理地进行规划设计,选址应避开洞穴水源地,科学处理污水、废渣、废气等。其二,减少和控制农业生产对洞穴水的污染。在洞穴水源地附近,科学合理地使用化肥、农药,确保化肥、农药用量的合理性,禁用剧毒农药,建议使用高效、低毒农药和化肥品种。其三,合理处理生活污染源。建立完善的生活垃圾与生活废物处理措施,设置排水库和废水坑。④设立洞穴水源

保护点,重点保护作为农村集中饮用水源的洞穴,提高洞穴水源地环境监测能力。

#### 参考文献

- [1] RAVBAR N, GOLDSCHIEDER N. Comparative application of four methods of groundwater vulnerability mapping in a Slovene karst catchment [J]. *Hydrogeology Journal*, 2009, 17(3): 725-733.
- [2] GIRI S, SINGH A K. Human health risk assessment via drinking water pathway due to metal contamination in the groundwater of Subarnarekha River Basin, India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(3): 63-76.
- [3] KAZI T G, ARAIN M B, JAMALI M K, et al. Assessment of water quality of polluted lake using multivariate statistical techniques: A case study [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72(2): 301-309.
- [4] 石鹏, 席淑华. 我国农村生活饮用水卫生现状研究进展 [J]. *中国公共卫生*, 2019, 35(10): 1442-1445.
- [5] MIRZABEYGI M, ABBASNIA A, YUNESIAN M, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in drinking water of Sistan and Baluchistan, South-eastern Iran [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2017, 23(8): 1893-1905.
- [6] DAUVALTER V A, KASHULIN N A, LEHTO J, et al. Chalcophile elements Hg, Cd, Pb, As in Lake Umbozero, Murmansk Region, Russia [J]. *International Journal of Environmental Research*, 2009, 3(3): 411-428.
- [7] MUHAMMAD S, SHAH M T, KHAN S. Arsenic health risk assessment in drinking water and source apportionment using multivariate statistical techniques in Kohistan region, northern Pakistan [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2010, 48(10): 2855-2864.
- [8] DIETER H H, BAYER T A, MULTHAUP G. Environmental copper and manganese in the pathophysiology of neurologic diseases (Alzheimer's disease and manganism) [J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2005, 33(1): 72-78.
- [9] STEENLAND K, BOFFETTA P. Lead and cancer in humans: Where are we now? [J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 2000, 38(3): 295-299.
- [10] 赵德文, 杨金香, 杨碧莹, 等. 水体重金属污染评价方法研究进展 [J]. *黄河科技学院学报*, 2019, 21(2): 99-105.
- [11] 高学民, 陈静生, 王立新. BP 网络应用于长江水质研究 [J]. *环境科学研究*, 2001, 14(1): 49-49.
- [12] SAHA N, RAHMAN M S, AHMED M B, et al. Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 185(1): 70-78.
- [13] KHANDARE A L, VALIDANDI V, RAJENDRAN A, et al. Health risk assessment of heavy metals and strontium in groundwater used for drinking and cooking in 58 villages of Prakasam district, Andhra Pradesh, India [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42(1): 3675-3701.
- [14] 张勇, 郭纯青, 孙平安, 等. 基于空间分析荞麦地流域地下水健康风险评价 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(11): 4762-4768.
- [15] 周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 等. 崇左响水地区地下水水质分析及健康风险评价 [J]. *环境科学*, 2019, 40(6): 2675-2685.
- [16] 徐承香, 晏翰林, 张思强, 等. 贵州荔波喀斯特洞穴水重金属含量及健康风险评价 [J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(2): 204-212.
- [17] XU C X, LI Z Z, LI D H. Heavy metal content and health risk assessment of karst cave water in Guizhou [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2020, 29(4): 2378-2389.
- [18] 马先杰, 陆凤, 陈兰兰, 等. 贵州锰矿区地表水体重金属污染及生态风险评价 [J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(11): 191-197.
- [19] 张思强, 徐承香, 杨惠瑛, 等. 铜仁矿区农村地下饮用水重金属含量与健康风险评价 [J]. *中国农村水利水电*, 2019, 61(3): 41-49.
- [20] 周琦, 杜远生, 袁良军, 等. 贵州铜仁松桃锰矿国家整装勘查区地质找矿主要进展及潜力预测 [J]. *贵州地质*, 2016, 33(4): 237-244.
- [21] 王漫漫, 陆昊, 李慧明, 等. 太湖流域典型河流重金属污染和生态风险评估 [J]. *环境化学*, 2016, 35(10): 2025-2035.
- [22] 余葱葱, 赵委托, 高小峰, 等. 电镀厂周边地表水中重金属分布特征及健康风险评价 [J]. *环境科学*, 2017, 38(3): 993-1001.
- [23] GENG M H, QI H J, LIU X L, et al. Occurrence and health risk assessment of selected metals in drinking water from two typical remote areas in China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(9): 8462-8469.
- [24] 张清华, 韦永著, 曹建华, 等. 柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价 [J]. *环境科学*, 2018, 39(4): 1598-1607.
- [25] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册: 成人卷 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [26] 余杨, 吕雅宁, 王伟杰, 等. 乐安河中下游重金属时空分

- 布特征及风险评价[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 691-701.
- [27] RATTAN R K, DATTA S P, CHHONKAR P K, et al. Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater – A case study [J]. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 2005, 109(3): 310-322.
- [28] 杭小帅, 王火焰, 周健民. 电镀厂下游水体中重金属的分布特征及其风险评价[J]. 环境科学, 2008, 29(10): 2736-2742.
- [29] 林文杰, 肖唐傅, 周晚春, 等. 黔西土法炼锌区 Pb、Zn、Cd 地球化学迁移特征[J]. 环境科学, 2009, 30(7): 2065-2070.
- [30] 油秋平, 支崇远, 王璐, 等. 赤水河中重金属含量及污染评价[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(8): 3628-3629.
- [31] 孙翠翠. 舞阳河硅藻生物多样性及与水体重金属和总磷总氮关系的研究[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2015.
- [32] 张曼华, 申德君, 吴晓林, 等. 红枫湖水体中重金属污染的现状分析[J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 2007, 24(3): 327-330.
- [33] 张国平, 刘丛强, 杨元根, 等. 贵州省几个典型金属矿区周围河水的重金属分布特征[J]. 地球与环境, 2004, 32(1): 82-85.
- [34] 曾昭华. 长江中下游地区地下水中化学元素的背景特征及形成[J]. 地质学报, 1996, 70(3): 262-269.
- [35] TURDI M, YANG L S. Trace elements contamination and human health risk assessment in drinking water from the agricultural and pastoral areas of Bay County, Xinjiang, China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13(10): 938-952.
- [36] EDOKPAYI J N, ENITAN A M, MUTILENI N, et al. Evaluation of water quality and human risk assessment due to heavy metals in groundwater around Muledane area of Vhembe District, Limpopo Province, South Africa [J]. *Chemistry Central Journal*, 2018, 12(2): 1-16.
- [37] 李世龙, 熊建华, 邓超冰, 等. 西江流域柳江水体重金属污染状况及健康风险评价[J]. 广西科学, 2018, 25(4): 393-399.
- [38] 赵宇中, 郭云, 杨成, 等. 喀斯特地区阿哈水库水环境中毒性物质潜在健康风险评价[J]. 水生态学杂志, 2020, 41(3): 115-122.
- [39] 杨明德. 论喀斯特环境的脆弱性[J]. 云南地理环境研究, 1990, 2(1): 21-29.
- [40] 朱美霖, 张亚红, 朱慧丽, 等. 不同饮水途径下重金属暴露引起的健康风险比较[J]. 能源研究与管理, 2019(2): 47-49, 65.

## Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals of Cave Water in Mining Area in Songtao County, Guizhou Province

XU Chengxiang, LEI Lisha, ZHANG Siqiang, DU Weifeng, HU Bilu, ZHUO Rui, LONG Huiyuan

(School of Life Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou, 550025, China)

**Abstract:** In order to understand the heavy metal content and pollution status of the cave water in Songtao county mining area, and to ensure the safety of the residents drinking water of cave, 5 representative caves were selected as the research object in this article. The contents and distribution characteristics of nine heavy metals in cave water at different water periods were analyzed and detected. And the Nemero comprehensive index method and health risk assessment method were used to evaluate the heavy metal pollution of cave water. The results showed that the average concentration of heavy metals in the cave water of Songtao mining area was  $Mn > Cr > Zn > Ni > Pb > Cu > As > Hg > Cd$ , which did not exceed the Class III standard of

"Groundwater Quality Standard". The concentration of heavy metals in cave water is the highest in dry season. Spearman correlation analysis showed that the Cd-Cr, Cd-Pb, Cd-Zn, Cd-Ni, Cu-As, Cu-Zn, Pb-Zn, Ni-Zn and As-Zn groups had the same material origin or similar geochemical characteristics. The results of research by Nemerow comprehensive index indicated that the water in the cave was at a clean level. Health risk assessment showed that the health risk caused by Cr exceeded the maximum acceptable risk ( $1.0 \times 10^{-6} a^{-1}$ ), such as the Royal Society of Britain, indicating that long-term drinking untreated cave water would produce a potential carcinogenic risk. The total health risk mainly came from carcinogenic heavy metals, among which, Cr had the largest average contribution rate (86.77%) and should be treated as a priority pollutant. The health risk of children is higher than that of adults. In general, the cave water in Songtao mining area is suitable for drinking water at present, but if it is drunk for a long time, there will be a carcinogenic risk. It is recommended to treat it when drinking, such as filtering it with purifier before drinking. Children should try not to drink cave water directly.

**Key words:** heavy metals, health risk assessment, Nemerow comprehensive index, cave water, Songtao mining area

责任编辑:陆 雁



微信公众号投稿更便捷

联系电话:0771-2503923

邮箱:gxxk@gxas.cn

投稿系统网址:<http://gxxk.ijournal.cn/gxxk/ch>