

重庆废弃煤矿区表层土壤多环芳烃 污染特征及风险评价

孙翔^{1,2}, 王锋文^{1,2,*}, 郭天锋², 王浩琪¹,
郭志刚², 谭伟^{3,4}, 林田³, 彭康¹

(1.重庆大学资源及环境科学学院, 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆 400044; 2.复旦大学环境科学与工程系, 上海市大气颗粒物污染防治重点实验室, 上海 200438; 3.中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 4.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 随着煤炭行业的萧条, 废弃煤矿逐渐增加。为有效管理和改善矿区废弃地环境生态系统, 采集废弃 22 年的重庆中梁山马家沟煤矿区内 18 个表层土壤样品和 1 个煤矸石样品, 以及矿区之外的 2 个背景土壤样品, 分析样品中多环芳烃 (USEPA 16 PAHs)、正构烷烃 (n-alkanes)、汞 (Hg) 和有机质 (OM) 含量水平。结果表明, 表层土壤中 PAHs 的平均含量为 170.3 ng/g, 低于我国正在运行的煤矿区土壤 PAHs 含量水平, 高于山区背景土壤 PAHs 含量水平。主成分分析 (PCA) 结果表明煤燃烧释放和原煤残渣分别贡献 78.3% 和 17.6%, 是表层土壤中 PAHs 的主要来源。PAHs 与 n-alkanes 的相关系数 $r=0.83 (P<0.01)$, 表明土壤中两者具有类似的输入途径和富集行为。PAHs 与 Hg 之间不存在相关性, 表明煤矿长期废弃后, 这两种与矿区活动释放有关的污染物的环境归趋有显著差异。PAHs 和 OM 之间也不存在相关性, 表明与煤矿相关的有机质来源已经被植物、微生物的分泌物及其残体的有机质替代, 生态环境正逐步恢复。风险评价结果表明 PAHs 含量水平相对安全。值得注意的是, Hg 含量超过农用地土壤污染风险筛选值。因此, 政府对矿区旧址的土地利用应当基于多污染参数的叠加结果, 避免单一指标的片面性评价与诊断。

关键词: 废弃煤矿; 表层土壤; 多环芳烃; 源解析; 风险评价

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2019)04-0502-08 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2019.74.078

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 因其对自然环境及人类健康造成危害而受到广泛关注, 其中 16 种被美国环保署 (USEPA) 列为优先控制 PAHs, 7 种被国际癌症研究机构 (IARC) 定义为致癌 PAHs^[1]。煤是我国最主要的能源。目前我国各类环境介质中 PAHs 来源解析结果显示, 煤炭燃料的使用是重要来源^[2-6]。

随着中国煤炭行业的逐渐萧条, 废弃煤矿增加的趋势逐渐明显^[7]。目前学者对正在运行的煤矿区研究较多, 对其表层土壤 PAHs 的研究涉及我国辽宁铁发、河南平顶山、广西鹤山、山西平朔、新疆准东等煤矿区域^[8-12]。对废弃煤矿区的研究多针对其生态修复。至于废弃煤矿的环境污染问题, 报

有贵州兴仁、吉林九台、广东明山、安徽大通废弃煤矿区内土壤重金属的研究^[13-16], 以及河北峰峰废弃煤田重金属和有机物对地下水污染的研究^[17]。但对我国废弃煤矿区内如 PAHs 等有机毒害污染物的研究尚未见文献报到, 对重庆煤矿区环境有机毒害污染物质的研究更为不足。

本研究针对重庆中梁山已闭矿 22 年的马家沟煤矿内表层土壤中的 PAHs 含量水平, 开展 PAHs 空间分布、组成、来源以及环境风险的研究, 进一步分析 PAHs 与正构烷烃 (n-alkanes)、汞 (Hg)、有机质 (OM) 的相关关系, 以期揭示该废弃矿区 PAHs 的地球化学行为, 评估废弃煤矿对周边环境的影响, 并为矿区旧址土地利用规划提供参考。

收稿日期: 2019-01-14; 改回日期: 2019-02-23

基金项目: 国家重点研发计划重点专项 (2018YFC0214000); 国家自然科学基金 (41603012)。

第一作者简介: 孙翔 (1996-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为地球化学循环。E-mail: 18210740009@fudan.edu.cn.

* 通讯作者: 王锋文 (1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为地球化学循环。E-mail: fengwenwang@cqu.edu.cn.

1 材料与方法

1.1 样品采集

马家沟煤矿(29°25′35″N, 106°22′15″E)于1996年闭矿,长期的自然演替使其大部分区域被植被覆盖。2017年11月4日,采集埋在土壤下的煤矸石样品(M)和位于原出煤口西北方向山体的表层土壤(0~10 cm)样品(A),采样点位分布如图1所示。表层土壤样品分三个坡向采集,坡向编号为A1、A2、A3,每个坡向设置6个采样点,间距10 m,编号为A11、A12、A13、A14、A15、A16, A21、A22、A23、A24、A25、A26, A31、A32、A33、A34、A35、A36。2017年11月12日,在距离马家沟煤矿原址1 km左右的密林深处采集两个背景土壤样品(B),编号为B1、B2。样品分析前进行封装并冷藏保存。

1.2 样品分析

分析样品中的 Σ_{16} PAHs(USEPA优先控制的16种PAHs)和n-alkanes(C_{14} - C_{33})。将样品进行冷冻干燥,研磨过筛(150目)。取10 g处理好的样品,用二氯甲烷索氏提取48 h,用旋转蒸发器浓缩提取液,并将溶剂替换成正己烷。氮吹仪再次浓缩后将提取液流经从下至上依次填充了3 cm氧化铝、3 cm硅胶、1 cm无水硫酸钠的层析柱($d=8$ mm),并用二氯甲烷和正己烷的混合溶液(1:1, v/v)进行洗脱。最后再用氮吹仪浓缩并转移至色谱瓶中。用GC-MS(Agilent GC 6890 N coupled with 5975C MSD)对

样品进行分析检测,测前加入600 ng内标物质六甲基苯(HMB),每个样品分析时间为90.17 min。具体的实验操作方法以及仪器分析参数见参考文献[18]。

用内标法计算每个样品 Σ_{16} PAHs和n-alkanes(C_{14} - C_{33})的含量。根据物质质谱图的峰面积正比于物质含量的关系计算每个样品提取液中 Σ_{16} PAHs和n-alkanes(C_{14} - C_{33})的含量,根据HMB质量计算每个样品提取液的体积,用所得的体积和含量计算每个样品中提取出的 Σ_{16} PAHs和n-alkanes(C_{14} - C_{33})质量,最后得出其质量含量。

用汞分析仪(DMA-80 TRICELL, Milestone, Italy)分析样品Hg含量,其配备有自动进样器、石英炉、钴-锰氧化物催化剂、汞齐化器、原子吸收检测器等。分析方法基于样品的热分解和金汞合金上的汞蒸汽的收集。用氧气作载气,将样品用镍舟(样品架)引入石英炉中,200 °C下加热60 s,然后650 °C下加热105 s,催化分解,净化除杂。然后将捕获在汞齐化器中的气态汞在850 °C下停留3 s并在253.7 nm下测量,依据比耳定律定量,详细见参考文献[19]。

用灼烧法测定样品中的OM含量。先将陶瓷坩埚放入烘箱内105 °C烘至恒重,称重并记录为 m_1 。然后将土壤样品放入陶瓷坩埚内,放入烘箱,105 °C烘4 h,称重并记录为 m_2 。最后将其放入马弗炉内以600 °C灼烧40 min,称重并记录为 m_3 。OM含量

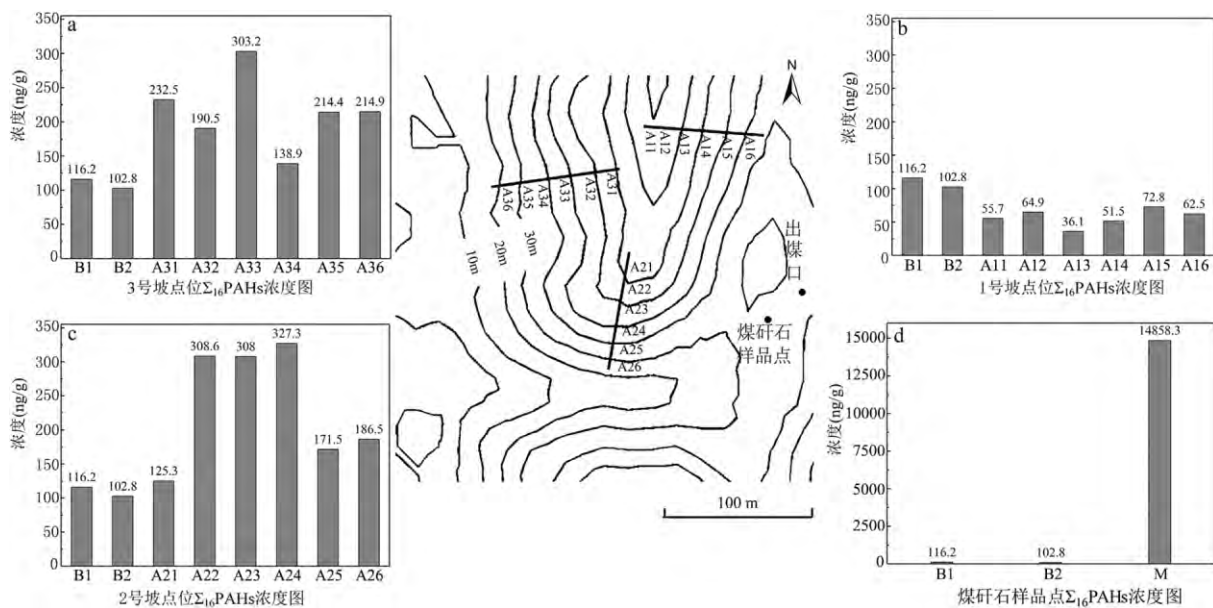


图1 采样点位 Σ_{16} PAHs浓度示意图

Fig.1 Σ_{16} PAHs concentrations at different sampling points

用 $(m_2 - m_3) / (m_2 - m_1)$ 值表示。

1.3 质量保证与质量控制

用浓硫酸-重铬酸钾清洗所有玻璃仪器,确保没有有机物残留。有机分析所用的有机试剂皆为色谱纯。每两批样品后加入一个空白样品,共两个空白样品,其 Σ_{16} PAHs 检出浓度分别为 3.4、10.4 ng/g, n-alkanes 检出浓度分别为 1 141.6、1 419.2 ng/g。每个样品都加入回收率指示物质 phenanthrene-D10、perylene-D12,回收率平均值分别为 62.6%、76.6%。配置含量梯度为 0.5、1、2、5、10 mg/L 的 Σ_{16} PAHs 和 n-alkanes(碳数为 10~34 的偶碳 n-alkanes)标准溶液以定量计算并检验仪器运行状态。

测汞前绘制标准曲线,并用已知汞质量浓度的土壤样品验证标准曲线,偏差小于 0.05%。

1.4 数据处理与分析

用 Anderson-Darling 法对 PAHs 含量进行正态性检验,检验结果 P 值为 0.15,说明其浓度符合正态分布。用主成分分析法(PCA)对土壤中的 PAHs 进行来源解析,使用 SPSS22.0,先对数据进行 KMO 和 Bartlett 检验,KMO 值为 0.6,Bartlett 检验的 P 值 < 0.05 。将 16 种 PAHs 作为影响 18 个表层土壤点位的 16 个变量,分析 16 个变量的相关系数矩阵;基于特征值提取主成分,保留特征值大于 0.6 的主成分,最大收敛性迭代次数为 50 次,根据每个特征根的方差百分比确定每个主成分因子的贡献率;用最大方差法进行旋转,最大收敛性迭代次数仍为 50 次。然后将提取的主成分因子与 Σ_{16} PAHs 含量进行多元线性回归(MLR)。

根据我国 2018 年 8 月 1 日实施的《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[20]、《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[21]以及波兰土壤污染分类标准对 PAHs 进行风险评价。用最小二乘法对 Σ_{16} PAHs 质量含量、n-alkanes(C_{14} - C_{33})质量含量、OM 含量、Hg 质量含量两两进行一元线性拟合,根据拟合结果分析不同变量之间的相关性。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 含量水平和空间分布特征

样品 PAHs 含量见图 1。由图可知,采样点 Σ_{16} PAHs 含量与高度的相关性不明显。表层土壤 Σ_{16} PAHs 的含量为 36.1~327.3 ng/g,平均值为 170.3±99.8 ng/g(1σ ; $n=18$)。背景土壤 B1、B2

Σ_{16} PAHs 的含量分别为 116.2 和 102.8 ng/g。煤矸石样品的 Σ_{16} PAHs 含量为 14 858.3 ng/g,远远高于矿区表层土壤和背景土壤含量。煤矸石伴煤层而生,含有大量煤渣残留,因此 Σ_{16} PAHs 含量高。所有样品 Σ_{16} PAHs 浓度均超过土壤中天然 PAHs 浓度水平(1~10 ng/g),天然 PAHs 主要来源于植物合成和自然火灾^[22],说明该地区的采煤活动对该地区表层土壤 Σ_{16} PAHs 含量水平具有显著影响。

表层土壤中,1 号坡 Σ_{16} PAHs 含量为 36.1~72.8 ng/g,平均值为 57.3±12.7 ng/g(1σ ; $n=6$),1 号坡的 6 个采样点 Σ_{16} PAHs 浓度均低于背景土壤浓度,其原因可能是 1 号坡北边是大范围山林,南边是马家沟煤矿的煤矸石堆积区以及出煤口,而该地区的主导风向为北风,因此 1 号坡采样点的土壤受到煤矿及其他污染源的影响较小。2 号坡 Σ_{16} PAHs 的含量为 125.3~327.3 ng/g,平均值为 237.9±6.8 ng/g(1σ ; $n=6$),2 号坡离煤矸石堆积区以及出煤口最近,是导致其 Σ_{16} PAHs 平均含量在三个坡向最大的主要原因。3 号坡 Σ_{16} PAHs 的含量为 138.9~303.2 ng/g,平均值为 215.7±53.8 ng/g(1σ ; $n=6$),3 号坡距离煤矸石堆积区以及出煤口的大小处于三个坡向中间, Σ_{16} PAHs 平均含量也处于中间,从而可以推断该地区表层土壤 Σ_{16} PAHs 空间分布特征为距离煤矸石堆积区以及出煤口越近其含量越高。

与其他正在运行的煤矿比较(表 1),重庆马家沟煤矿区土壤 Σ_{16} PAH 含量平均值(170.3 ng/g)明显较低。重庆马家沟煤矿已于 1996 年闭矿,经过二十多年的自然演替,原煤矿区周边已被乔木为主的植被覆盖,土壤中的 PAHs 能被植被吸收并被生物降解,挥发至大气或转移至水体环境^[23-24]。这是重庆马家沟煤矿区土壤检测出的 PAHs 含量水平低于运行期煤矿区的主要原因。

表 1 与国内运行期煤矿区表层土壤 Σ_{16} PAHs 含量比较
Table 1 Comparison of Σ_{16} PAHs in surface soils of this study and domestic operating coal mines

地点	研究时间	含量范围/ (ng/g)	平均含量/ (ng/g)	参考文献
辽宁铁发	2012	53.6~5 642.3	1 541.1	[8]
河南平顶山	2013	936.9~5 660.0	2 279.5	[9]
广西鹤山	2016	79.56~4 256.96	1 280.12	[10]
山西平朔	2017	2 150~33 510	11 930	[11]
新疆准东	2017	134~1 060	599	[12]

2.2 表层土壤 PAHs 来源解析

确定 PAHs 的组成特征有利于确定多环芳烃的归宿和转运以及追踪污染源。根据环的数量可以将 16 种 PAH 分成三组: 具有两个和三个环的低分子量 PAHs (LMW-PAHs), 包括萘 (Naph)、萘 (Acy)、萘烯 (Acen)、芴 (Flu)、菲 (Phen) 和蒽 (Anth); 具有四个环的中分子量 PAHs (MMW-PAHs), 包括荧蒽 (Flan)、芘 (Pyr)、屈 (Chry) 和苯并 [a] 蒽 (B[a]A); 具有五环和六环高分子量 PAHs (HMW-PAHs), 包含苯并 [b] 荧蒽 (B[b]F)、苯并 [k] 荧蒽 (B[k]F)、苯并 [a] 芘 (B[a]P)、茚并 [1,2,3-c,d] 芘 (I[cd]P)、二苯并 [a,h] 蒽 (DB[ah]A) 和苯并 [ghi] 花/二萘嵌苯 (B[ghi]P)。 Σ_{16} PAHs 组成特征见表 2。

表 2 Σ_{16} PAHs 组成特征

Table 2 Σ_{16} PAHs composition characteristics

样品	LMW-PAHs/%	MMW-PAHs/%	HMW-PAHs/%	占比最多的三种物质
1 号坡	31.5	33.5	35.0	Phen > B[b]F > Chry
2 号坡	17.9	37.0	45.1	B[b]F > Chry > Phen
3 号坡	19.1	37.3	43.6	B[b]F > Chry > Phen
煤矸石	32.3	23.4	44.4	Phen > B[a]P > B[b]F
背景土壤	21.3	32.3	46.4	B[b]F > B[a]P > Chry

由表 2 可知 样品均为高环组分含量最多 原因是低环多环芳烃更容易迁移和降解 高环多环芳烃容易发生沉积。2 号坡和 3 号坡三种组分占比类似 占比最多的三种物质相同且大小顺序一致 表现出相似的污染来源。2 号坡高环组分略高于 3 号坡 原因是 2 号坡里出煤口较近 而高环组分更不易迁移 越靠近污染源 高环组分占比越多。因此 2 号坡、3 号坡表层土壤中的多环芳烃主要来源应该是采煤活动。1 号坡 Σ_{16} PAHs 含量较低 位置上受采煤活动的影响较小 相对而言含有较多的低环组分。

用 PCA 进一步定量分析矿区表层土壤中 PAHs 的来源。提取 4 个主成分 如图 2 所示。主成分 1 因子得分较高的变量为 Flan、Pyr 是中环多环芳烃, 是典型的煤燃烧过程排放^[25]。主成分 2 因子得分较高的变量为 Acen, 主成分 3 因子得分较高的变量为 Naph, 主成分 4 因子得分较高的变量为 Acy, 主成分 2、3、4 均表现出较高的低环组分 指示了原煤残渣来源^[26]。因此 表层土壤中多环芳烃主要有两个来源, 一是煤燃烧源, 贡献 78.3%; 二是原煤残渣来源, 贡献 17.6%。以各个点位的 Σ_{16} PAHs 为因变量 PCA 提取的四个主成分因子评分为自变量 进行多元线性回归 回归方程如下:

$$\Sigma_{16} \text{PAH} = 0.916F1 + 0.330F2 + 0.160F3 + 0.158F4 \quad (r = 0.999) \quad (1)$$

由方程可知, PCA 提取的主成分与测得的 Σ_{16} PAHs 含量之间有很好的相关性。

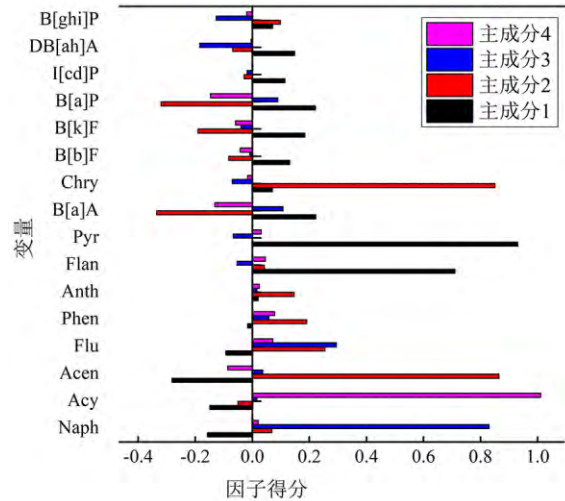


图 2 主成分因子得分

Fig.2 Result of principal component factor analysis

2.3 表层土壤风险评价

我国 2018 年 8 月 1 日实施《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》, 其规定苯并 [a] 芘 (B[a]P) 风险筛选值为 550 ng/g, 低于此限值表明农用地污染风险低, 一般情况下可以忽略。以及同时实施的《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》, 其规定第一类用地 B[a]P 风险筛选值为 550 ng/g, 第二类用地 B[a]P 风险筛选值为 1 500 ng/g, 低于限值则建设用地土壤污染风险一般情况下可以忽略。以 B[a]P 为参照, 其当量毒性因子 (TEF) 为 1.0, 其余 15 种多环芳烃根据其 TEF 计算等效质量含量 B[a]P (B[a]P_{eq}), 再用 B[a]P_{eq} 与 B[a]P 标准参考值进行比较。Nisbet 和 LaGoy 在研究中首次规范性表达 PAHs 的 TEF^[27], 并用它们计算 B[a]P_{eq}。计算公式为:

$$B[a]P_{eq} = \sum_i C_i \times TEF_i \quad (2)$$

式中, C_i 是单个 PAHs 的含量, TEF_i 是相应的毒性当量因子。

由表 3 可知, 包括背景土壤在内的所有表层土壤的 B[a]P_{eq} 均小于 550 ng/g, 说明该地区作为农用地以及建设用地的土壤风险一般情况下可以忽略。煤矸石样品的 B[a]P_{eq} 的含量为 5 254.01 ng/g, 远远超出了国家的农用地和建设用地标准限值, 说明煤矿区残留的煤矸石长时间后仍然具有很高的风险。

表3 各采样点 B[a]P_{eq} 值Table 3 B[a]P_{eq} value for each sample point

点位	A11	A12	A13	A14	A15	A16	B1
B[a]P _{eq} /(ng/g)	9.12	8.91	6.72	8.24	11.17	9.17	23.16
点位	A21	A22	A23	A24	A25	A26	B2
B[a]P _{eq} /(ng/g)	27.10	61.93	63.90	70.55	38.82	43.82	24.68
点位	A31	A32	A33	A34	A35	A36	M
B[a]P _{eq} /(ng/g)	47.82	39.30	55.94	22.66	52.82	54.30	5254.01

波兰土壤污染分类标准将 Σ_{16} PAHs 分为未污染土壤 (<200 ng/g)、轻度污染土壤 (200~600 ng/g)、污染土壤 (600~1 000 ng/g) 和重度污染的土壤 (>1 000 ng/g)^[28]。根据此标准,未污染土壤点位为 B1、B2、A11、A12、A13、A14、A15、A16、A21、A25、A26、A32、A34,占 61.9%;轻度污染土壤点位为 A22、A23、A24、A31、A33、A35、A36,占 33.3%;点位 M 是煤矸石采样点,属于重度污染。表层土壤污染水平皆在轻度污染之下。

2.4 相关性分析

PAHs 是采煤活动向周边环境释放的危害较大的典型有机污染物,但对 PAHs 的研究不足以评估矿区的环境风险,PAHs 之外的其他物质如 n-alkanes、Hg、OM 的含量水平以及分布特征也应进行相关探索并分析其与 PAHs 的相关性。n-alkanes 和 PAHs 都包含不同碳数的多种物质,且具有对应的相似的分子量特征。Hg 是易发生迁移的重金属,其在该矿区土壤中的含量水平对评估重金属对矿区的污染非常有意义。OM 是土壤中的有机组分,是矿区生态恢复程度的重要指标。分析矿区土壤 n-alkanes、Hg、OM 的含量水平,并且分析它们与 PAHs 之间的相关性,可更加全面的评价废弃矿区的环境风险,避免单一污染指标的片面性评估与诊断。

样品 OM、n-alkanes、Hg 数据见表 4。表层土壤 OM 含量为 4.18%~9.83%,平均为 $6.69 \pm 1.5\%$ (1σ ; $n=18$);背景土壤 B1、B2 的 OM 含量分别为 7.23%、3.47%;煤矸石样品 OM 含量为 14.80%。1 号坡的 OM 含量均值为 $5.83 \pm 0.6\%$ (1σ ; $n=6$),2 号坡为 $6.54 \pm 2.0\%$ (1σ ; $n=6$),3 号坡为 $7.70 \pm 0.9\%$ (1σ ; $n=6$)。

表层土壤 n-alkanes 含量为 3 388.19~11 392.18 ng/g,平均含量为 $6 429.07 \pm 2 498.00$ ng/g (1σ ; $n=18$);B1 背景点 n-alkanes 含量较高 (10 354.10 ng/g) 其位于山林深处,远离人类活动区,分析其碳优势指数可知其高含量的 n-alkanes 主要

是生物来源^[29];煤矸石样品 n-alkanes 含量为 $4 317.35$ ng/g。1 号坡 n-alkanes 平均含量为 $4 323.47 \pm 1 105.70$ ng/g (1σ ; $n=6$),2 号坡为 $8 373.03 \pm 2 895.10$ ng/g (1σ ; $n=6$);3 号坡为 $6 590.72 \pm 1 313.80$ ng/g (1σ ; $n=6$),三个坡向的大小关系与 Σ_{16} PAHs 相同,说明两者具有相似分布特征。

表层土壤中 Hg 的含量为 356.93~1 920.00 ng/g,平均值为 915.22 ± 455.52 ng/g (1σ ; $n=18$);背景土壤 B1、B2 Hg 的含量分别为 755.16、349.72 ng/g;煤矸石样品 Hg 含量为 1 920.00 ng/g。1 号坡 Hg 含量平均值为 758.3 ± 612.38 ng/g (1σ ; $n=6$),2 号坡为 915.69 ± 483.75 ng/g (1σ ; $n=6$),3 号坡为 $1 071.67 \pm 193.80$ ng/g (1σ ; $n=6$),均未超过《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》中规定的第一类建设用地土壤污染风险筛选值 (8 000 ng/g)。所有点位中有 76.19% 超过《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》规定的 Hg 污染风险筛选值 (最低 500 ng/g),但均未超过风险管制值 (最低 2 000 ng/g)。

表4 样品 OM、n-alkanes、Hg 数据

Table 4 Contents of organic matter, n-alkanes and Hg

点位	A11	A12	A13	A14	A15	A16	B1
OM/%	7.04	5.64	5.41	5.97	5.32	5.59	7.23
n-alkanes/(ng/g)	4 247.79	3 427.73	3 388.19	3 765.51	6 290.98	4 820.61	10 354.10
Hg/(ng/g)	451.58	448.23	356.93	400.27	972.83	1 920.00	755.16
点位	A21	A22	A23	A24	A25	A26	B2
OM/%	4.18	7.67	9.83	6.15	4.77	6.62	3.48
n-alkanes/(ng/g)	3 733.96	11 392.20	10 970.80	8 824.86	8 941.96	6 374.41	3 929.03
Hg/(ng/g)	550.16	845.58	701.59	734.47	1 882.35	779.98	349.72
点位	A31	A32	A33	A34	A35	A36	M
OM/%	7.84	9.08	8.17	7.64	6.90	6.56	14.80
n-alkanes/(ng/g)	5 480.95	7 270.21	7 754.35	4 994.22	8 176.02	5 868.58	49 317.40
Hg/(ng/g)	776.35	1 309.15	1 130.47	1 074.71	1 212.35	926.99	1 920.00

对表层土壤的 PAHs、n-alkanes、OM 以及 Hg 进行相关性分析(图 3),发现 PAHs 与 n-alkanes 之间的相关系数 $r=0.83$ 相关性较好。表层土壤中 n-alkanes 以 C29、C31 为主,主要来源于高等植物角质蜡层的排放^[30]。两者来源并不一致,说明两者具有相似输入途径(大气长距离迁移和干湿沉降)和在土壤中的富集行为。PAHs 与 Hg 之间的相关系数 $r=0.14$,并不存在相关性,采煤活动会向周边环境同时释放 PAHs 和 Hg 两种污染物质,两者之间的相关

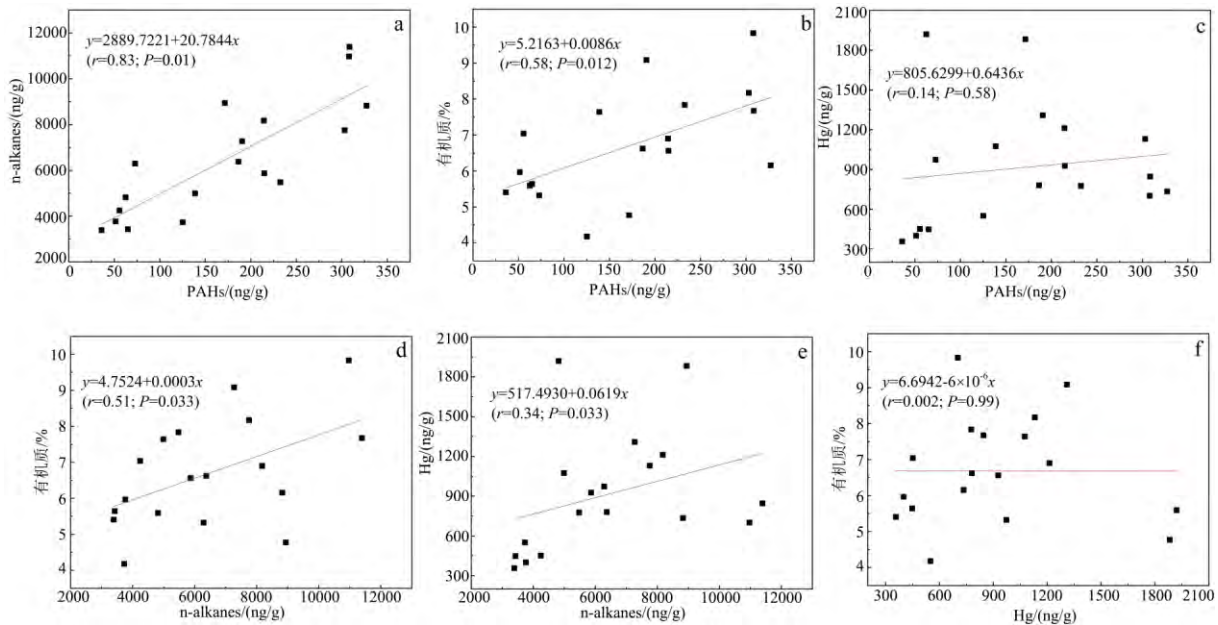


图 3 PAHs、n-alkanes、OM、Hg 之间的相关性分析

Fig.3 Correlation analyses for PAHs , n-alkanes , OM and Hg

性分析表明矿区长期废弃后, PAHs 和 Hg 环境归趋有显著差异, 或是废弃期间矿区受到对 PAHs 和 Hg 两种物质的释放有显著差异的其他污染源的影响。PAHs 和 OM 之间的相关系数 $r=0.58$ 相关性较弱, 表明矿区废弃期间, 自然演替使与煤矿相关的有机质来源已经被植物、微生物的分泌物及其残体的有机质来源替代, 说明废弃矿区环境生态正逐步恢复。

3 结论

1) 马家沟废弃煤矿区表层土壤中 Σ_{16} PAHs 的平均含量为 170.3 ± 99.8 ng/g (1σ ; $n=18$), 低于正在运行的煤矿区 PAHs 含量水平, 高于山区背景土壤 PAHs 平均含量水平。煤燃烧源和原煤残渣源是表层土壤多环芳烃的主要来源, 联合贡献 95.9%。

2) 依据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》和《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》, 包括背景土壤在内的所有表层土壤的 $B[a]P_{eq}$ 均小于 550 ng/g, 就 PAHs 而言, 该地区作为农用地以及建设用地的土壤风险一般情况下可以忽略。但是所有点位中有 76.19% Hg

含量超过《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》规定的风险筛选值, 对农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境可能存在风险。政府若要进行农用地规划利用, 应当采取安全利用措施, 加强土壤环境监测和农产品协同监测。

3) 煤矸石样品的 $B[a]P_{eq}$ 含量为 5254.01 ng/g, Hg 含量为 1920.00 ng/g, 均超过我国《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》和《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》相关限值, 说明废弃煤矿区残留的煤矸石长时间后仍然具有很高的风险, 对废弃矿区的土地利用规划应当着重关注残留煤矸石的环境污染问题。

4) PAHs 与 n-alkanes 的相关系数 $r=0.83$ ($P<0.05$), 表明两者具有相似的输入途径和富集行为。PAHs 与 Hg 之间并不存在相关性, 表明煤矿长期废弃后, 这两种与矿区活动释放有关的污染物的环境归趋有显著差异。PAHs 和 OM 之间也不存在相关性, 表明与煤矿相关的有机质来源已经被植物、微生物的分泌物及其残体的有机质来源替代, 环境生态正逐步恢复。

参 考 文 献

- [1] International Agency for Research on Cancer(IARC). Polynuclear aromatic compounds, reference to part 1: Chemical, environmental and experimental data[M]. France: Agency for Research of Cancer, 1983.
- [2] Cetin B, Yurdakul S, Gungormus E, et al. Source apportionment and carcinogenic risk assessment of passive air sampler-derived PAHs and PCBs in a heavily industrialized region[J]. Science of the Total Environment, 2018, 633: 30-41.

- [3] Bi C, Wang X P, Jia J P, et al. Spatial variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons influenced by intensive land use in an urbanized river network of East China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 671-680.
- [4] Song N N, Feng J S, Yu Y, et al. Comparison of characteristics and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in different environmental media in the urban area of Daqing City[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, 38(12): 5272-5281.
- [5] Wang C, Wu S, Zhou S L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing: Concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 527-528: 375-383.
- [6] Hanedar A, Alp K, Kaynak B, et al. Toxicity evaluation and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at three stations in Istanbul, Turkey[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 488: 439-448.
- [7] 贾鹏宇. 煤炭行业现状分析及发展趋势预测[J]. *企业改革与管理*, 2016(6): 197.
- [8] Liu J, Liu G, Zhang J, et al. Occurrence and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil from the Tiefsa coal mine district, Liaoning, China[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(10): 2634-2642.
- [9] 王新伟, 钟宁宁, 韩习运. 煤矸石堆积下多环芳烃的淋溶污染特征[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(9): 3594-3600.
- [10] Huang H F, Xing X L, Zhang Z Z, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in multimedia environment of Heshan coal district, Guangxi: distribution, source diagnosis and health risk assessment[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016, 38(5): 1169-1181.
- [11] Liu X Y, Bai Z K, Yu Q F, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil profiles (0-100 cm) from the industrial district of a large open-pit coal mine, China[J]. *Royal Society of Chemistry*, 2017, 7(45): 28029-28037.
- [12] 张琳, 陈勇, 孔利锋, 等. 新疆准东煤矿开采区域中多环芳烃的污染特征分析[J]. *环境化学*, 2017, 36(3): 677-684.
- [13] 申万墩, 吴永贵, 黄波平, 等. 贵州兴仁废弃煤矿区表层土壤重金属污染及其土壤酶活性[J]. *贵州农业科学*, 2011, 39(3): 111-116.
- [14] 李华娟. 吉林省典型煤矿区废弃地土壤重金属污染评价及豆科植物修复效应研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2014: 1-2.
- [15] 刘德良, 杨期和. 明山煤矿区废弃地重金属污染土壤环境质量评价[J]. *湖北农业科学*, 2013, 52(18): 4351-4354.
- [16] Sun X B, Li Y C. Impact of heavy metal pollution on soil animal communities in abandoned coal mine area in Huainan City, Anhui Province[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2014, 33(2): 408-414.
- [17] Ma L, Wang G C, Shi Z M, et al. Simulation of groundwater level recovery in abandoned mines, Fengfeng coalfield, China[J]. *Journal of Groundwater Science and Engineering*, 2016, 4(4): 344-353.
- [18] Wu Z L, Lin T, Li Z X, et al. Air-sea exchange and gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons over the northwestern Pacific Ocean: Role of East Asian continental outflow[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 444-452.
- [19] Qin X F, Wang F W, Dong C R, et al. Seasonal variation of atmospheric particulate mercury over the East China Sea, an outflow region of anthropogenic pollutants to the open Pacific Ocean[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2016, 7(5): 876-883.
- [20] 生态环境部国家市场监督管理总局. GB 15618—2018 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行) [S]. 北京: 中国环境科学出版社. 2018.
- [21] 生态环境部国家市场监督管理总局. GB 36600—2018 土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行) [S]. 北京: 中国环境科学出版社. 2018.
- [22] Edwards N T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment - A review [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1983, 12(4): 427-441.
- [23] Samsoe-Petersen L, Larsen E H, Larsen P B, et al. Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(14): 3057-3063.
- [24] Yakovleva E V, Gabov D N, Beznosikov V A, et al. Accumulation of PAHs in tundra plants and soils under the influence of coal mining[J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2017, 37(2-3): 203-218.
- [25] Zuo Q, Duan Y H, Yang Y, et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(2): 303-310.
- [26] Pies C, Yang Y, Hofmann T. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in floodplain soils of the Mosel and Saar River[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2007, 7(4): 216-222.
- [27] Nisbet I C T, Lagoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, 16(3): 290-300.
- [28] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination[J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(1-2): 121-127.
- [29] 余丽燕, 韩秀秀, 黄晓虎, 等. 滇池不同湖区沉积物正构烷烃的分布特征及其环境意义[J]. *环境科学*, 2016, 37(12): 4605-4614.
- [30] Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes [J]. *Science*, 1967, 156(3780): 1322-1335.

Occurrence and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Topsoil of an Abandoned Coal Mine Area in Chongqing

SUN Xiang^{1,2}, WANG Fengwen^{1,2}, GUO Tianfeng², WANG Haoqi¹,
GUO Zhigang², TAN Wei^{3,4}, LIN Tian³, PENG Kang¹

(1.State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, College of Resources and Environmental Sciences, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2.Shanghai Key Laboratory of Atmospheric Particle Pollution and Prevention, Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200438, China; 3.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 4.Chinese Academy of Sciences University, Beijing 100049, China)

Abstract: Abandoned coal mines increase gradually as coal industry depressing. In this study, 18 topsoil samples, 2 background soil samples and 1 coal gangue sample were collected in the Majiagou coal mine, an abandoned coal mine for 22 years, in Zhongliang Mountain, Chongqing. Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), n-alkanes, total mercury (Hg), and organic matter (OM) were measured to better understand and manage the environmental ecosystem of this abandoned mining area. The mean concentration of PAHs in the topsoil was 170.3 ng/g, higher than that of the background soil in this area but lower than those of running coal mines in China. Principal Component Analysis (PCA) results suggested that coal combustion emission and raw coal residue contributed 78.3% and 17.6%, respectively. The correlation coefficient between PAHs and n-alkanes was 0.83 ($P < 0.01$), indicating that they share similar input pathway and enrichment behavior in the topsoil. There was no correlation between PAHs and Hg, indicating that the two pollutants released by the mining activity exhibited significant different environmental fates, while no correlation between PAHs and OM, indicating that OM sources associated with coal mines had been replaced by OM sources of plants, microbial secretions and their residues. The risk assessment results indicated that the risk level of PAHs was relatively safe, but the content of Hg exceeded the soil pollution risk screening value of agricultural land. Therefore, the land utilization of this mining area by local government should be according to the superposition of multiple pollution parameters, avoiding the one-sided evaluation and diagnosis of any single indicator.

Key words: PAHs; source; risk assessment; topsoil; abandoned coal mine