

淮南典型矿区不同塌陷年龄沉陷塘水中微量元素浓度特征及健康风险

程晓静¹, 王兴明^{1,2,4}, 储昭霞^{3,4}, 王运敏², 范廷玉¹, 徐晓平^{4,5}

(1.安徽理工大学 地球与环境学院, 安徽 淮南 232000; 2.金属矿山安全与

健康国家重点实验室 中钢集团马鞍山矿山研究总院有限公司, 安徽 马鞍山 243000;

3.资源与环境生物技术安徽普通高校重点实验室 淮南师范学院, 安徽 淮南 232038; 4.皖江流域退化生态系统的恢复与重建省部共建协同创新中心 安徽师范大学, 安徽 芜湖 241000; 5.安徽工程大学 建筑工程学院, 安徽 芜湖 241009)

摘要: [目的] 研究淮南典型矿区不同年龄沉陷塘水体 5 种微量元素 Mn, Ni, V, As 和 Cr 浓度变化特征及来源, 旨在为采煤沉陷区微量元素风险管控、沉陷塘水环境污染治理提供科学参考和依据。[方法] 测定水样的微量元素 Mn, Ni, V, As 和 Cr 的含量, 运用 Pearson 相关性和主成分分析法识别微量元素的来源, 同时采用美国环境保护局 (USEPA) 推荐的健康风险模型对其进行健康风险评价。[结果] ① 沉陷塘水体微量元素 As 和 Cr 的含量符合中国地表水 II 类水质标准, 元素 Mn, Ni 和 V 的含量在中国地表水环境质量标准限值之内。② 不同塌陷年龄沉陷水体微量元素总体变化趋势表现为: 青年矿 > 老年矿 > 中年矿, 随塌陷年龄增加, 研究区沉陷水体微量元素含量整体上呈下降趋势。③ 不同年龄塌陷水体通过饮水途径摄入的非致癌健康风险不会对人体健康产生影响。不同年龄塌陷水体致癌元素 (As, Cr, Ni) 成人和儿童年均致癌健康风险值在可接受范围内, 其中青年矿元素 As 的致癌风险值相对较大, 接近 USEPA 限值。[结论] 受采煤活动影响, 煤矿开采初期, 沉陷水体微量元素浓度较大, 应做好敏感微量元素治理和安全风险管控; 随塌陷年龄越加, 沉陷塘水体的微量元素对人体产生的健康风险越小。

关键词: 淮南矿区; 采煤塌陷塘; 塌陷年龄; 微量元素; 健康风险评价

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2022)02-0074-08

中图分类号: X52, X82

文献参数: 程晓静, 王兴明, 储昭霞, 等. 淮南典型矿区不同塌陷年龄沉陷塘水中微量元素浓度特征及健康风险[J]. 水土保持通报, 2022, 42(2): 74-81. DOI: 10.13961/j.cnki.stbetb.2022.02.011; Cheng Xiaojing, Wang Xingming, Chu Zhaoxia, et al. Characteristics of trace element concentration and health risk in subsidence ponds of different subsidence ages in Huainan mining area [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2022, 42(2): 74-81.

Characteristics of Trace Element Concentration and Health Risk in Subsidence Ponds of Different Subsidence Ages in Huainan Mining Area

Cheng Xiaojing¹, Wang Xingming^{1,2,4}, Chu Zhaoxia^{3,4}, Wang Yunmin², Fan Tingyu¹, Xu Xiaoping^{4,5}

(1. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology,

Huainan, Anhui 232001, China; 2. State Key Laboratory of Safety and Health for

Metal Mines, Sinosteel Maanshan General Institute of Mining Research Company Limited,

Maanshan, Anhui 243000, China; 3. Key Laboratory of Bioresource and Environmental

Biotechnology of Anhui Higher Education Institutes, Huainan Normal University, Huainan, Anhui

232038, China; 4. Collaborative Innovation Center of Recovery and Reconstruction of Degraded Ecosystem in

Wanjiang Basin Co-founded by Anhui Province and Ministry of Education, Anhui Normal University, Wuhu,

Anhui 241000, China; 5. School of Architecture and Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu, Anhui 230009, China)

收稿日期: 2021-09-08

修回日期: 2021-11-01

资助项目: 国家自然科学基金项目“生物炭重构蚯蚓触圈微环境下污泥—蚯蚓多界面重金属迁移转化机理研究”(51878004); 国家自然科学基金项目(51978001); 中国工程院战略研究与咨询项目(2021-XZ-17); 金属矿山安全与健康国家重点实验室开放基金项目(2020-JSKSSYS-02); 安徽高校协同创新项目(GXXT-2020-075); 研究生创新项目(2020CX2006)

第一作者: 程晓静(1992—), 女(汉族), 河南省洛阳市人, 硕士研究生, 研究方向为矿区水环境生态修复。Email: xjcheng2019@163.com。

通讯作者: 王兴明(1981—), 男(汉族), 安徽省马鞍山市人, 博士, 副教授, 主要从事环境污染与生态修复、元素地球化学、固废资源化、环境毒理生态等方面的研究。Email: xmwang-2004@126.com。

Abstract: [Objective] The variation characteristics and sources of five trace elements Mn, Ni, V, As and Cr in subsidence ponds of different ages in typical mining areas in Huainan were studied in order to provide scientific reference and basis for the risk management, trace elements control in subsidence ponds from coal mining subsidence areas. [Methods] The contents of trace elements Mn, Ni, V, As and Cr in the water samples were determined by ICP-MS. The sources of trace elements were evaluated by pearson correlation and principal component analysis. Meanwhile, the health risk assessment model recommended by the United States Environmental Protection Agency (USEPA) was used to assess the health risks of the elements in subsidence ponds. [Results] ① The contents of trace elements Mn, Ni and V in subsidence pond water with different collapse ages were in line with the limits of Chinese surface water environmental quality standards, and the contents of As and Cr met the water quality standards class II of China surface water. ② The general trend of trace elements in subsidence water showed as: young mine > old mine > middle-aged mine. The contents of trace elements in the subsidence decreased with the increasing age of subsidence ponds. ③ The non-carcinogenic health risk of subsidence water of different ages through drinking water intake would not affect human health. While the carcinogenic elements (As, Cr, Ni) in water bodies of different ages, their average annual carcinogenic health risk values for adult and children was within the acceptable range. Among them, the carcinogenic risk value of As in young mine was much higher, which was close to the USEPA limit. [Conclusion] Due to the coal mining activities, the concentrations of trace elements in the subsidence water reaches the maximum values in the initial stage of coal mining. Therefore, it is necessary to control the risk from sensitive trace elements during initial period of coal mining. The health risk caused by trace elements in the water of subsidence ponds decreased with the increasing subsidence age.

Keywords: Huainan mining area; coal mining subsidence pond; subsidence age; trace elements; health risk assessment

采煤沉陷是矿区一种常见环境地质灾害,通常由煤炭开采后引起岩层和地表下沉形成^[1]。基于中国东部矿区特殊的地理环境和水文地质条件,约有 50% 采煤沉陷区最终形成季节性或永久性采煤沉陷塘^[2-3]。同时,随着煤炭工业发展和煤矿开采程度扩大,煤及附属物会释放大量微量元素,由于微量元素难降解和生物累积特性^[4],它们会在沉陷塘水体中迁移转化并通过食物链在生态系统传递导致矿区水环境的风险^[5-6]。近年来,矿区沉陷塘微量元素潜在危害引起许多学者关注。范廷玉等^[7]研究淮南采煤沉陷水体沉积物中微量元素 Cu, Pb, Zn, Cd, As 含量,发现元素 Cd 的生物危害最大。任永乐等^[3]研究发现淮南潘一矿塌陷塘水体微量元素 Mn, Cd, Pb, Cu 含量超过当地环境背景值。Li 等^[8]测定淮北朱仙矿沉陷塘水体四季微量元素 Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Mn 含量发现元素 Cr 致癌风险值较大。以上研究主要聚焦于单一沉陷塘水体环境风险,有关不同塌陷年龄的塌陷塘水体微量元素的变化特征及其随塌陷时间变化规律的研究相对较少,矿区常见敏感元素 As, Ni, Mn, Cr 和 V 在不同塌陷年龄塌陷水体的来源仍不确定,不同塌陷年龄水体微量元素对环境风险变化

情况及对人体健康风险影响仍然有待识别。为此,本研究以淮南矿区为例,选取 3 个不同塌陷年龄采煤塌陷塘,研究不同塌陷塘水体微量元素浓度变化特征及来源,同时,采用美国国家环境保护局(以下简称“USEPA”)推荐的健康风险评价模型,评价塌陷塘水体的 5 种微量元素 Mn, Ni, V, As 和 Cr 所导致的健康风险,旨在为采煤沉陷区微量元素风险管控、沉陷塘水环境污染治理提供科学参考和依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

淮南矿区位于中国华东地区,地处长江三角洲腹地,淮河之滨,属于亚热带与暖温带过渡地带,年平均气温 15 °C,是集煤炭—电力—化工为一体的资源型城市^[4,7]。淮南煤炭开采从 20 世纪 30 年代开始,随着煤炭大量开采和高潜水位地理特征,塌陷面积越来越大。目前,矿区塌陷面积已达 300 km², 48% 以上塌陷区逐渐形成采煤塌陷塘^[9-10]。为研究采煤塌陷塘水体中微量元素浓度随沉陷时间变化特征,本研究选取 3 个开采时间不同的塌陷塘。顾桥矿(青年矿)于 2005 年开工投产,塌陷成塘 10 a 余,水域较封闭,

总塌陷水域面积约 4.8 km², 平均水深为 3.2 m; 潘一矿(中年矿)于 1983 年投产, 塌陷成塘时间 28 余年, 总塌陷水域面积约为 5.2 km², 平均水深 2.8 m; 新庄孜矿(老年矿)于 1947 年投产, 塌陷成塘时间约有 65 a, 该水域较封闭, 总塌陷面积约 6.4 km², 平均水深 4.5 m。此外, 3 个沉陷塘水体周边多为农田, 且堆放着大量矸石, 塌陷区水体主要用于农田灌溉、渔业养殖^[7, 11-12]。

1.2 样品采集与测试

2020 年 10 月, 在每个矿区选取一代表性塌陷塘, 依照《水和废水监测分析方法(第 4 版)》, 在塌陷塘上分别设 6 个采样点, 每采样点水面下 0.5 m 处采集多点混合瞬时水样 500 ml, 现场加入硝酸酸化, 4 ℃ 保存, 带回实验室分析。水样用 0.45 μm 醋酸纤维素滤膜过滤, 采用《水质重金属总量消解硝酸法(HJ677-2013)》进行消解, 试验设置 1 个空白样和 3 个平行样。利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION 300X)测定 Mn, Ni, V, Cr 含量, 采用 AFS-3100 型双道原子荧光光度计测定 As 含量, 平行样品之间标准偏差小于 5%, 样品加标回收率在 94%~102% 之间。

1.3 数据分析和处理

运用 SPSS 20 对数据进行 Pearson 相关性分析和主成分分析。Pearson 相关性分析用于分析微量元素之间的相关关系^[13]; 主成分分析可有效降低变量的维度, 通过降低维度找出变量之间的关系, 根据特征值大于 1 原则, 确定主要来源^[14]。采用 Excel 2013, Origin 2019 进行数据处理与图形绘制。

1.4 健康风险评估方法

健康风险评估是把环境污染与人体健康联系起来, 定量地描述污染物质对人体产生危害^[15]。目前, 国内使用较多的是 USEPA 所推荐健康风险评估模型, 基于暴露途径为直接摄入、呼吸及皮肤接触, 但呼吸和皮肤接触途径健康风险与直接摄入存在 2~3 个数量级差距, 可忽略不计^[4, 16]。因此, 本研究在对儿童和成人健康风险评估时仅考虑直接摄入暴露途径。参考美国国家科学(NAS)提出 4 步法, 非致癌健康风险用非致癌风险指数 HI 和非致癌风险商 HQ 表征, 致癌风险用致癌物风险值 CR 表征, 计算公式^[17-18]为:

$$CDI_{oral} = \frac{CW \cdot IR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \quad (1)$$

$$HI = \sum HQ = \frac{CDI_{oral}}{RfD} \quad (2)$$

$$CR = CDI_{oral} \cdot SF \quad (3)$$

式中: CDI_{oral} 表示为微量元素日均暴露剂量; CW 为研究区微量元素浓度(mg/L); IR 为日均饮水摄入量(L/d), 儿童和成人分别取 1.1, 2.2 L/d^[19-20]; EF 为暴露频率(d/a), 儿童和成人分别取 320, 350 d/a^[19-20]; ED 为暴露持续时间(a), 儿童和成人分别取 6, 30 a^[19-20]; BW 为人群体重(kg), 儿童和成人分别取 22, 65 kg^[19-20]; AT 为平均接触时间(d), 取值为 70 a × 365 d^[19-20]; RfD 为微量元素直接摄入的参考剂量[mg/(kg · d)]; SF 为直接摄入暴露的致癌系数[(mg/(kg · d))], 具体参数详见表 1。其中, $HI < 1$ 表示不存在风险, 致癌风险 CR 小于 1.00×10^{-6} 表示风险可忽略, 大于 1.00×10^{-4} 表示存在潜在致癌风险。

表 1 微量元素 RfD 和 SF 参考剂量和致癌系数^[17]

微量元素	Mn	Ni	V	As	Cr
RfD	0.046	0.02	0.007	0.000 3	0.003
SF	—	0.84	—	1.5	0.5

注: 表中“—”表示无数据。单位为 mg/(kg · d)

2 结果与分析

2.1 微量元素浓度特征

由表 2^[21-26] 可见, 研究区微量元素平均浓度排序为: Mn > Cr > As > Ni > V, 浓度范围 Mn 为 0.012 1~0.076 5 mg/L, Cr 为 0.002~0.007 5 mg/L, As 为 0.001 2~0.010 7 mg/L, Ni 为 0.001 2~0.005 3 mg/L, V 为 0.001 1~0.005 9 mg/L。由此, 对比国内外水质标准限值, 研究区微量元素 Mn, Ni 和 V 的浓度小于中国《地表水环境质量标准(GB3838-2002)》^[27] 中的限定值, 元素 As, Cr 的浓度符合中国地表水环境质量 II 类水质标准, 同时也符合 WHO^[21] 和 USEPA^[22] 水质标准要求。另外, 与国内其他矿区水体元素浓度相比, 本研究矿区微量元素平均浓度是淮北矿区^[8] 元素 Mn, Ni, V, Cr 浓度的 2.7, 0.8, 0.82, 3.69 倍, 是山东矿区^[23] 微量元素 Ni, As, Cr 浓度的 0.97, 5.75, 0.85 倍, 是蒙陕矿区^[24] 微量元素 Ni, As, Cr 浓度的 0.45, 1.35, 4.8 倍。与国外矿区水体浓度相比较, 研究区 Mn, Ni, As, Cr 平均浓度分别是印度 Karanpura 塌陷水体^[25] 和波兰 Nowa Ruda 塌陷水体^[26] 微量元素浓度的 0.43, 0.73, 0.68, 0.23 倍和 0.53, 0.58, 0.64, 3.2 倍。可见, 不同年龄沉陷塘水体微量元素 Mn 和 As 平均浓度高于国内山东和蒙陕矿区, 却低于国外印度和波兰的矿区; 元素 Cr 平均浓

度高于淮北、蒙陕和国外波兰矿区,却低于山东和印度矿区;Ni 元素平均浓度与国内矿区相差不大,相比国外矿区含量较低。其原因可能是:淮南煤层中微量元素 Mn,Cr,As 整体含量较高^[10,28],Mn,Cr,As 等

元素可在煤矿开采和堆放过程发生迁移转化^[26,29],而煤在研究区通过发电进行利用,Ni,V 等元素可能通过高温燃烧后释放,燃煤释放的微量元素也可汇入塌陷塘水体使浓度增高^[29-30]。

表 2 淮南典型煤矿区塌陷塘微量元素含量统计

区域	项目	Mn 元素	Ni 元素	V 元素	As 元素	Cr 元素
青年矿	范围	0.031 5~0.076 5	0.002 1~0.004 2	0.001 1~0.004 4	0.003 3~0.010 7	0.004 1~0.007 5
	平均值	0.053 4	0.003	0.002 4	0.006 1	0.006 3
	变异系数/%	29.32	25.95	55.41	45.62	19.15
中年矿	范围	0.021 3~0.052 8	0.002 2~0.005 3	0.002 5~0.004 4	0.002 3~0.005 5	0.003 4~0.007 2
	平均值	0.038 9	0.004 3	0.003 7	0.004 3	0.005 4
	变异系数/%	28.61	27.89	18.62	27.32	24.43
老年矿	范围	0.012 1~0.071 4	0.001 2~0.004 7	0.001 5~0.005 9	0.001 2~0.005	0.002~0.003 4
	平均值	0.046 3	0.002 5	0.003 4	0.003 3	0.002 8
	变异系数/%	49.86	50.71	46.13	41.11	21.66
研究区	平均值	0.046 2	0.003 3	0.003 2	0.004 6	0.004 8
地表水环境质量标准(GB3838-2002) ^[21]		0.1 *	0.02 *	0.05 *	0.05	0.05
WHO(2017)标准 ^[21]		0.4	0.02	0.05	0.01	0.05
USEPA(2009)标准 ^[22]		0.5	0.07		0.03	0.1
淮北矿区塌陷水体 ^[8]		0.017 1	0.004 1	0.003 9		0.001 3
山东矿区塌陷水体 ^[23]			0.003 4		0.000 8	0.005 6
蒙陕矿区塌陷水体 ^[24]			0.007 4		0.003 4	0.001
Karanpura 塌陷水体 ^[25]		0.106	0.004 5		0.006 7	0.020 4
Nowa Ruda 塌陷水体 ^[26]		0.087	0.056		0.007 2	0.015

注: * 表示国家地表水环境质量标准上限值;元素含量单位为 mg/L。

2.2 微量元素变化特征

由图 1—2 可知,不同年龄塌陷水体微量元素总体变化特征为:青年矿>老年矿>中年矿;而同一元素在不同年龄塌陷塘水体中浓度变化不一致,Mn 表现为:青年矿>老年矿>中年矿;Ni 表现为:中年矿>青年矿>老年矿;V 表现为:中年矿>老年矿>青年矿;As 和 Cr 表现为:青年矿>中年矿>老年矿。可见,塌陷时间增加,除 V 外,水体中微量元素总量呈一定下降趋势,且微量元素总体变化特征与元素 Mn 的浓度变化特征一致;但从单一元素上看 Mn 随开采年限增加先增加后降低再略微升高,Ni 和 V 随开采年限增加先增加再降低,Cr 和 As 则随开采年限增加呈浓度下降趋势。

由此,本研究与前人研究发现矿区开采时间越长塌陷区水体及沉积物微量元素污染越严重的结论不同^[11,31]。原因可能是淮南矿区属于高潜水位矿区,随着塌陷年龄增加,水体面积增加造成微量元素稀释,

同时水体微量元素也会在汛期和灌溉流失,造成元素浓度降低,这与张维翔^[9]和陈军^[32]研究结果类似。另一方面,由于元素 Mn 在原煤中含量较高,煤炭开采初期微量元素大量释放^[4,29],而元素 Mn 作为天然氧化剂,容易与水体中有机物和其他微量元素结合形成沉积物,使水体微量元素含量降低^[33-34]。此外,元素 Mn 是水生生物和人体必需微量元素之一^[35],随着塌陷年龄增加,水体自身生态功能越来越完善^[32],水生生物一定程度上对微量元素吸收富集^[35-36],Mn 含量也趋于稳定。对于元素 Ni 和 V 变化特征,考虑到元素 Ni 和 V 多在粉煤灰中富集^[30],而中年矿周边电厂数量较多,燃煤产生粉煤灰沉降至水体可能会造成此类元素含量增加。而元素 As 和 Cr 变化可能与煤矸石有关,煤矿周边堆存大量煤矸石,矸石堆存与矿区开采时间一致,其释放的 Cr,As 含量随时间增加呈下降趋势^[29,37],造成沉陷水体 As 和 Cr 随沉陷时间增加而降低。

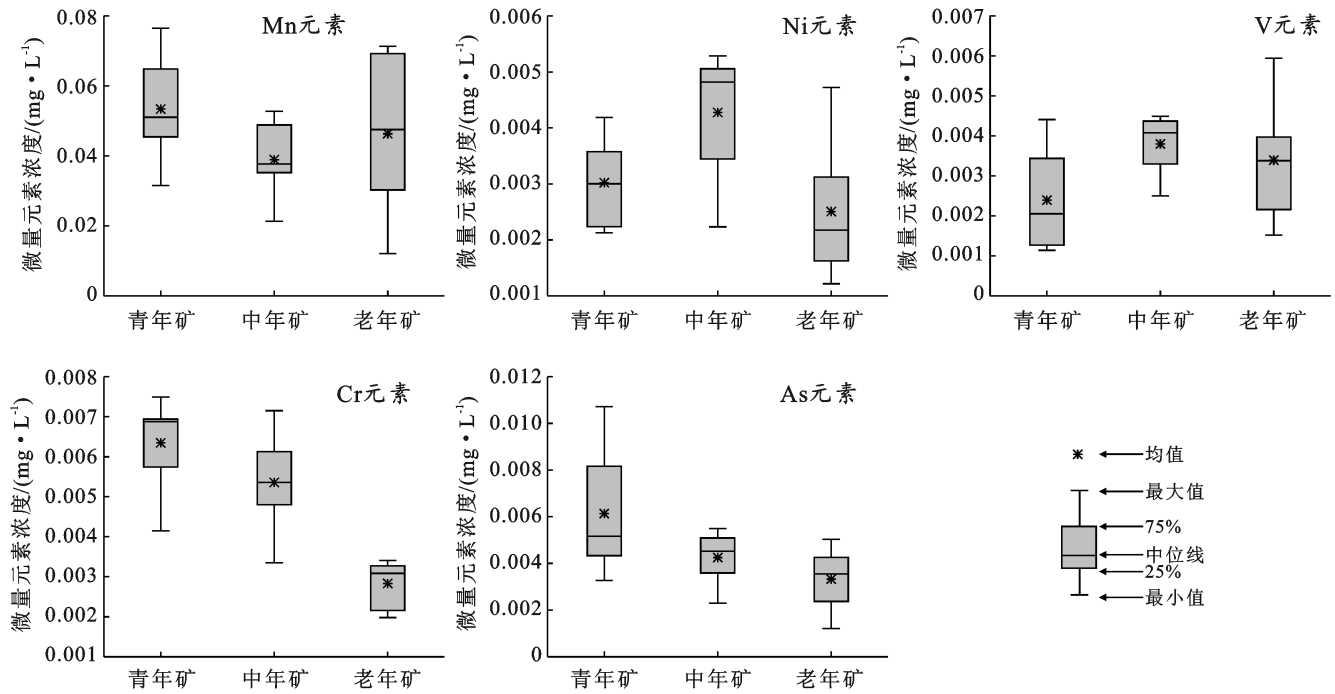


图 1 研究区不同年龄塌陷水体微量元素浓度箱体图

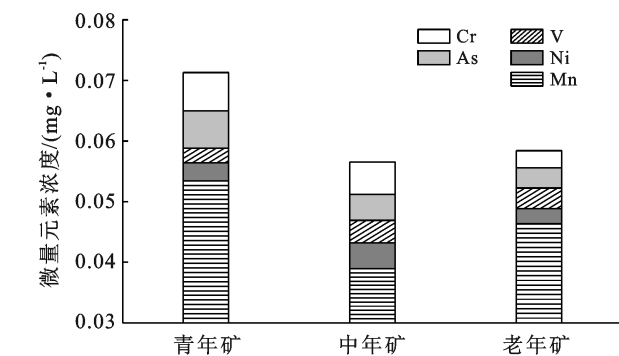


图 2 研究区不同年龄塌陷水体微量元素浓度堆积图

2.3 微量元素源分析

对不同年龄塌陷塘水体微量元素进行相关性分析发现(表 3),青年矿塌陷塘水体微量元素 Mn—Ni 极显著正相关, Mn—As 显著正相关, As—Cr 极显著负相关, V—Ni 显著负相关;中年矿塌陷塘水体微量元素 Mn—Ni 显著正相关;老年矿塌陷塘水体各微量元素不存在显著相关性。研究显示,相关性结果极显著或显著正相关,表示微量元素来源相同^[38]。由此,随塌陷年龄增加,不同沉陷年龄水体微量元素之间相关性越小,老年矿沉陷水体中微量元素 Mn, Ni, V, As 和 Cr 之间没有协同作用。这表明随着沉陷时间增加,元素的同源性在降低,煤矿开采对塌陷塘水体微量元素的影响降低。

根据不同年龄塌陷塘水体微量元素主成分分析(表 4)。青年矿塌陷塘水体只有一个主成分,累计方

差贡献值 77.16%,基本上反映了微量元素的一个主要来源;中年矿和老年矿塌陷塘水体有两个主成分,累计方差贡献值分别为 79.15%和 82.69%,较大程度地反映了微量元素的两个重要来源。

表 3 不同塌陷年龄水体中微量元素的相关性分析

区域	元素	Mn	Ni	V	As
青年矿	Ni	0.938**	1		
	V	-0.635	-0.774*	1	
	As	0.786*	0.687	-0.489	1
	Cr	-0.643	-0.602	0.631	-0.938**
中年矿	Ni	0.879*	1		
	V	-0.697	-0.601	1	
	As	-0.583	-0.224	0.652	1
老年矿	Cr	-0.089	-0.245	0.141	-0.030
	Ni	-0.228	1		
	V	-0.689	0.222	1	
	As	-0.381	0.549	0.543	1
	Cr	0.368	0.670	-0.386	-0.176

注: **表示在 0.01 水平上显著相关; *表示在 0.05 水平上显著相关

青年矿主成分显示 Mn, Ni, As, V 和 Cr 具有较大因子载荷。载荷是与因子联系的系数,绝对值越大表示关系越强^[39]。由此,说明青年矿水体 5 种元素来源相似或存在相互作用,与表 3 的相关性分析结果一致。这表明可能塌陷塘早期主要受到采煤影响,采

煤活动是其水体元素的主要来源。前人研究发现,煤层中含有大量的微量元素 Mn, Ni, Cr, As 随着煤炭开采迁移释放至周围环境^[33]。另外,根据现场分析知,青年矿沉陷塘周边矿井有定期排水现象,微量元素会随着矿井排水进入塌陷塘^[6],此外,早期沉陷塘底部有大量煤矸石填充,煤矸石浸泡后会持续稳定释放微量元素 Mn, Ni, V, As 和 Cr 到水体^[10,23]。因此,青年矿沉陷塘主成分代表底煤炭开采释放的污染源。中年矿第一主成分的方差贡献率 57.47%,其中 Mn, Ni, V, As 因子载荷较大。

表 4 不同塌陷年龄水体微量元素旋转负荷矩阵结果

变量	青年矿		中年矿		老年矿	
	PC ₁	PC ₁	PC ₂	PC ₁	PC ₂	
As	0.893	0.694	0.469	0.785	0.27	
Cr	-0.867	0.208	-0.869	-0.366	0.899	
Mn	0.917	-0.942	-0.017	-0.823	0.159	
Ni	0.914	-0.833	0.31	0.413	0.908	
V	-0.796	0.875	0.111	0.886	-0.143	
特征值	3.858	2.874	1.084	2.384	1.751	
贡献率/%	77.165	57.475	21.676	47.672	35.023	
累计贡献率/%	77.165	57.475	79.151	47.672	82.696	

前人研究发现煤矿开采和煤炭工业与微量元素 Mn, Ni, V, As 来源紧密相关^[8,28]。中年矿塌陷塘水体连通泥河,上游矿区排水、周边洗煤厂污水及电厂燃煤发电等煤炭工业释放大量的微量元素随地表径流、大气沉降等汇入水体。在水体中,元素 Ni 参与 Mn 化合物的氧化还原反应,元素 V 和 As 与黏土矿物、有机物等能结合形成悬浮物^[33]。因此,中年矿 PC₁ 代表煤炭开采和煤炭工业造成的污染源。第二主成分的方差贡献率 21.68%,只有 Cr 载荷较高。考虑到元素 Cr 释放量与煤矸石填充和堆放时间有关^[40],而中年矿塌陷塘水体周边有煤矸石填充的路面及复垦农田,推测青年矿 PC₂ 代表煤矸石和农田(化肥和农药)释放的污染源。由此,中年矿沉陷塘微量元素主要受煤炭开采和煤矿加工利用影响,其次是煤矸石和农业污染源的释放。老年矿第一主成分方差贡献率 47.67%,其中 Mn, As 和 V 因子载荷较大。老年矿塌陷区已基本稳定,塌陷区居民较多,人们生产生活排水汇入塌陷塘水体。据文献^[14,41],人们日常生活也是微量元素来源之一,如:元素 Mn 是日常生活中常见微量元素,As 元素与农药和化肥使用有关^[39],V 元素来源与机械加工、汽修电镀有关^[42]。由此,老年矿 PC₁ 代表周边人为活动释放的污染源。第二主成分方差贡献率 35.02%,Cr 和 Ni 载荷较大,考虑到老年矿塌陷塘周边常有大型运输车

通过,元素 Ni 和 Cr 可能来自重型车辆交通和汽车燃油^[43]。老年矿 PC₂ 代表交通污染源。综上所述,老年矿沉陷塘微量元素受人们生产生活影响较大,其次是交通污染。由此验证,煤矿开采初期微量元素会大量释放,元素之间同源性较强,而随着开采时间增加,微量元素来源受采矿活动影响越小,同时元素之间相关性作用减少,生活源、农业源、交通源等逐渐成为塌陷塘水体的主要来源。

2.4 微量元素健康风险分析

基于不同塌陷年龄水体中各微量元素浓度值,结合 USEPA 水环境健康风险评估模型和参数,计算出直接饮水摄入暴露的对成人和儿童的非致癌健康风险指数(表 5)和致癌元素 As, Cr 和 Ni 年均致癌风险健康值(图 3)。由表 5 可知,研究区沉陷水体对成人的非致癌健康风险指数为:青年矿(3.37E-01) > 中年矿(2.44E-01) > 老年矿(1.90E-01),对儿童的非致癌健康风险指数为:青年矿(9.43E-02) > 中年矿(6.83E-02) > 老年矿(5.32E-02),由此,研究区沉陷水体对成人和儿童的非致癌健康风险指数变化趋势为:青年矿 > 中年矿 > 老年矿。从单一元素上看,研究区沉陷水体对成人和儿童非致癌风险值的变化大小顺序:As > Cr > Mn > Ni > V,且研究区水体 5 种微量元素 Mn, Ni, As, V 和 Cr 非致癌健康指数 HI 小于 1,处于可接受水平。另外,从研究区非致癌风险指数变化趋势上看,研究区水体 5 种微量元素非致癌风险值均为:成人 > 儿童,这与师环环等^[13]、吕占禄等^[44]结果一致。由图 3 可知,对于不同年龄沉陷水体致癌元素 Cr 和 Ni,成人致癌风险健康值范围 $1.44 \times 10^{-5} \sim 3.66 \times 10^{-5}/a$,儿童致癌风险健康值范围 $0.53 \times 10^{-5} \sim 1.35 \times 10^{-5}/a$,均低于国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的最大可接受风险水平($5 \times 10^{-5}/a$)。而不同年龄沉陷水体 As 元素致癌风险健康值较大,范围为 $1.88 \times 10^{-5} \sim 9.39 \times 10^{-5}/a$,青年矿致癌风险值最大为 $9.39 \times 10^{-5}/a$,接近 USEPA 存在潜在致癌风险限值 $1.00 \times 10^{-4}/a$,应引起重视。此外,不同年龄塌陷水体对成人和儿童的致癌风险健康值与非致癌风险健康结果一致,表现为:成人 > 儿童,同时致癌风险健康值与非致癌风险指数变化趋势一致。可见,塌陷年龄越长,水体中微量元素造成健康风险越小,原因可能是微量元素 As, Cr 和 Ni 的致癌风险健康值大小受到致癌系数 SF 影响,同时也微量元素含量有关^[45-46]。因此,应该在煤矿开采初期加强对微量元素释放安全的管理和防控,尤其需要关注致癌元素 As 迁移转化。

完整的健康风险评估应包括污染物在大气、土

壤、水和食物链 4 种介质中,通过食入、吸入和皮肤接触等暴露途径对人体健康产生危害的评价^[4]。本研究只评价了矿区常见敏感元素 Mn, Ni, As, V 和 Cr 直接饮水摄入暴露途径的健康风险,鉴于样本量和区域抽样的结果,所得结果可能小于实际情况。同时,健康风险计算过程中模型参数的选取可能与研究区

域实际状况存在一定误差^[13]。此外,研究区为矿区,考虑到居民流动性较大,实际风险人群接触微量元素剂量、生活习惯、体重、个人体质都会对健康风险评价结果造成一定影响^[45-46]。因此,本次是对淮南不同年龄塌陷区水体微量元素健康风险评价初步研究,细化的结论还需要进一步探讨和完善。

表 5 研究区不同塌陷年龄水体微量元素非致癌风险值和非致癌风险指数

项目	青年矿		中年矿		老年矿	
	成人	儿童	成人	儿童	成人	儿童
Mn	1.61E-02	4.52E-03	1.18E-02	3.30E-03	1.40E-02	3.92E-03
Ni	2.10E-03	5.88E-04	2.97E-03	8.33E-04	1.74E-03	4.88E-04
V	3.34E-05	1.34E-03	7.38E-03	2.07E-03	6.74E-03	1.89E-03
As	2.85E-01	7.97E-02	1.97E-01	5.52E-02	1.54E-01	4.32E-02
Cr	2.94E-02	8.24E-03	2.48E-02	6.95E-03	1.31E-02	3.68E-03
HI	3.37E-01	9.43E-02	2.44E-01	6.83E-02	1.90E-01	5.32E-02

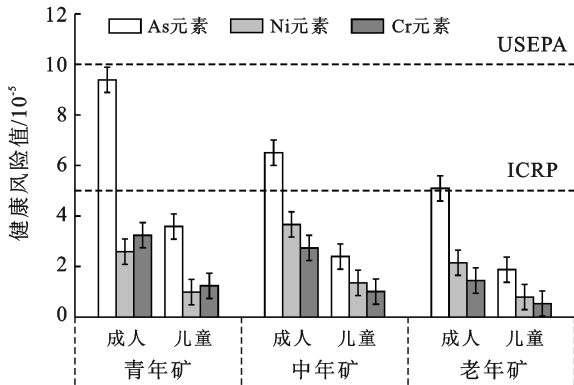


图 3 研究区不同年龄塌陷塘水体致癌元素风险值统计图

3 结论

(1) 淮南典型矿区不同塌陷年龄沉陷水体微量元素 Mn, Ni, V 的含量在中国地表水环境标准限值之内,元素 As, Cr 的含量符合中国地表水环境质量 II 类水质标准。从整体上看,除 V 外,研究区沉陷水体微量元素浓度变化呈下降趋势,本研究与前人研究发现矿区开采时间越长塌陷区水体及沉积物微量元素污染越严重的结论不同。

(2) 淮南典型矿区不同塌陷年龄沉陷水体微量元素总体变化特征受元素 Mn 含量影响较大,由于元素 Mn 在原煤中含量较高,同时作为天然氧化剂释放到周边环境,造成煤矿开采初期微量元素同源性最强,随矿区开采时间增加,沉陷区水体微量元素来源受人为活动、农业活动和交通源的影响越大。

(3) 淮南典型矿区不同塌陷年龄水体中微量元素非致癌健康风险和致癌健康风险均在可接受范围,变

化趋势一致,表现为:青年矿 > 中年矿 > 老年矿。需要注意的是,青年矿元素 As 的致癌风险 9.39×10^{-5} /a 接近 USEPA 存在潜在致癌风险限值 1.00×10^{-4} /a,应引起重视。

[参 考 文 献]

- [1] 郭家新,胡振琪,袁冬竹,等. 黄河流域下游煤矿采煤塌陷区耕地破碎化动态演变:以山东济宁市为例[J]. 煤炭学报,2021,46(9): 3039-3055.
- [2] 裴文明. 淮南潘谢矿区生态环境动态监测及预警研究[D]. 江苏南京:南京大学,2016.
- [3] 任永乐,董少春,姚素平. 淮南塌陷塘重金属空间分布特征研究[J]. 煤田地质与勘探,2018,46(1):125-134.
- [4] Qiu Huili, Gui Herong, Song Qixiang. Human health risk assessment of trace elements in shallow groundwater of the Linhuan coal-mining district, Northern Anhui Province, China [J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2018,24(5):1342-1351.
- [5] Lu Lanlan, Liu Guijian, Wang Jie, et al. Accumulation and health risk assessment of trace elements in Carassius auratus gibelio from subsidence pools in the Huainan coalfield in China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2017,189(9):479.
- [6] 刘伟,刘胜华,秦文,等. 贵州煤矿集中开采区地表水重金属污染特征[J]. 环境化学,2020,39(7):1788-1799.
- [7] 范廷玉,王顺,张梅丽,等. 淮南煤矿采空沉积区重金属生态危害研究[J]. 湖南城市学院学报(社会科学版),2015,24(3):93-95.
- [8] Li Jun, Gui Herong, Hu Rongjie, et al. Analysis of heavy metal sources and health risk assessment of typical coal mine collapsed lakes in Huaibei coalfield, Anhui

- Province, China [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2020, 29(5):3193-3202.
- [9] 张维翔.淮南高潜水位采煤沉陷区水质特征及变化趋势[D].安徽 合肥:安徽大学,2019.
- [10] 徐仲雨.淮南新庄孜煤矿区表生环境微量元素分布规律及环境评价[D].安徽 合肥:中国科学技术大学,2018.
- [11] Hu Yunhu, Dong Zhongbing, Liu Guijian. Distribution and potential ecological risk of heavy metals accumulated in subsidence lakes formed in the Huainan Coalfield, China[J]. Environmental Forensics, 2017, 18(4):251-257.
- [12] 徐鑫,易齐涛,王晓萌,等.淮南矿区小型煤矿塌陷湖泊浮游植物群落结构特征[J].水生生物学报,2015,39(4):740-750.
- [13] 师环环,潘羽杰,曾敏,等.雷州半岛地下水重金属来源解析及健康风险评价[J].环境科学,2021,42(9):4246-4256.
- [14] 马莉,桂和荣.皖北朱仙庄矿塌陷湖水域重金属含量特征及其源解析[J].地球与环境,2017,45(3):277-282.
- [15] 车飞.辽宁省沈抚污灌区多介质重金属污染的人体健康风险评价[D].北京:中国环境科学研究院,2009.
- [16] Da Silva Bonifácio A, de Lima Brum R, Tavella R A, et al. Human health risk assessment of metals and anions in surface water from a mineral coal region in Brazil [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2021, 193(9):567.
- [17] USEPA. Risk assessment guidance for superfund: Human health evaluation manual (Part E): Supplemental guidance for dermal risk assessment [R]. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation U.S, Washington D C, 2009.
- [18] USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund (Volume I): Human Health Evaluation Manual (Part A) [R]. United States Environmental Protection Agency Washington D C, 1989.
- [19] 环境保护部.中国人群暴露参数手册(概要)[M].北京:中国环境出版社,2016.
- [20] 段小丽,王宗爽,王贝贝,等.我国北方某地区居民饮水暴露参数研究[J].环境科学研究,2010,23(9):1216-1220.
- [21] WHO. Guidelines for Drinking Water Quality [M]. 4th edition. Switzerland: Geneva, 2017.
- [22] 王菲菲,王先良,段小丽,等.比较分析各国水质标准中重金属指标[C].广西南宁:2012 中国环境科学学会学术年会,2012.
- [23] 王文军,张璟,张春芝,等.济宁市采煤塌陷区水体重金属含量及煤、煤矸石淋溶试验研究[J].中国卫生检验杂志,2013,23(5):1142-1144.
- [24] 蔡月,李小平,赵亚楠,等.蒙陕大型煤矿开采区水质化学特征与健康风险[J].生态学杂志,2018,37(2):482-491.
- [25] Neogi B, Tiwari A K, Singh A K, et al. Evaluation of metal contamination and risk assessment to human health in a coal mine region of India: A case study of the North Karanpura coalfield [J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2018, 24(8):2011-2023.
- [26] Chudy K, Marszalek H, Kierczak J. Impact of hard-coal waste dump on water quality: A case study of Ludwikowice Klodzkie (Nowa Ruda Coalfield, SW Poland) [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 146(8):127-135.
- [27] 国家环境保护局.地表水环境质量标准(GB3838-2002) [S].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [28] 胡广青.淮南煤田煤中典型有害元素的环境地球化学及洁净等级评价[D].安徽 合肥:中国科学技术大学,2019.
- [29] 付彪.煤加工利用过程中有害微量元素的迁移转化行为研究[D].安徽 合肥:中国科学技术大学,2019.
- [30] 郑以梅,郑刘根,李立园,等.淮北低硫燃煤电厂粉煤灰的理化特征[J].环境化学,2017,36(2):309-315.
- [31] 熊鸿斌,胡海文,王振祥,等.淮南煤矿区土壤重金属污染分布特征及污染源研究[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2015,38(5):686-693.
- [32] 陈军.安徽省淮南潘一矿采煤塌陷区水体重金属污染分析与评价[D].江苏 南京:南京大学,2017.
- [33] 解兴伟,袁华茂,宋金明,等.东海季节性低氧海区柱状沉积物中氧化还原敏感元素对沉积环境变化的响应[J].海洋学报,2020,42(2):30-43.
- [34] 金圣圣,张丽梅,贺纪正.锰氧化物与环境中有机的作用及其在环境修复中的应用[J].环境科学学报,2008,28(12):2394-2403.
- [35] 卢岚岚.两淮矿区表生环境中微量元素的环境生物地球化学研究[D].中国科学技术大学,2017.
- [36] 陈美玉,周雅琪,黄佳茵,等.水生生物重金属富集规律研究[J].食品安全质量检测学报,2019,10(8):2085-2091.
- [37] 谷得明.煤矸石堆存对地表与浅层地下水环境的影响研究[D].安徽理工大学,2015.
- [38] Santana C S, Montalván Olivares D M, Silva V H C, et al. Assessment of water resources pollution associated with mining activity in a semi-arid region [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 273(11):1148.
- [39] 费志军,王柱红,唐杨.阿哈湖水体丰枯水期重金属含量特征与来源解析[J].地球与环境,2021,49(1):42-50.

- 层沉积物粒度特征[J].干旱区资源与环境,2020,34(11):97-103.
- [22] 何清,杨兴华,霍文,等.库姆塔格沙漠粒度分布特征及环境意义[J].中国沙漠,2009,29(1):18-22.
- [23] 韩鑫,来风兵,王海潇,等.玛纳斯湖湿地土壤粒度分布特征分析[J].新疆环境保护,2019,41(4):38-45.
- [24] Sahu B K. Depositional mechanisms from the size analysis of clastic sediments [J]. Journal of Research,1964,34(1):2-24.
- [25] 刘健,史杰,姚鑫,等.帕米尔高原东北缘活动构造对塔什库尔干盆地地热控制作用[J].中国地质,2018,45(4):681-692.
- [26] 张飏,李乐意,刘向东,等.晚中新世以来帕米尔高原生长过程及其与塔里木盆地气候变化可能的联系[J].地球环境学报,2016,7(4):346-356.
- [27] 刘剑刚,张华,朱岩,等.辽东山地冰缘地貌表层土壤粒度特征[J].中国水土保持科学,2016,14(1):36-45.
- [28] 安庆,安萍,徐汝汝,等.青藏高原不同地区沉积物的粒度特征与沉积环境判别公式适用性对比研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2017,30(4):37-47.
- [29] 柳加波,温仰磊,赵爽,等.昆仑山北坡黄土粒度特征与环境意义初探[J].地球环境学报,2014,5(2):76-84.
- [30] 王莉娜,杨丽丽,杨燕萍,等.基于多源资料的西北地区一次沙尘暴天气过过程综合分析[J].大气与环境光学学报,2021,16(5):392-403.
- [31] 段时光,姜楠,杨留明,等.郑州市冬季大气 PM_{2.5} 传输路径和潜在源分析[J].环境科学,2019,40(1):86-93.
- [32] 丁铨,于兴娜,侯思宇.西安市大气降水污染和沉降特征及其来源解析[J].环境科学,2020,41(2):647-655.
- [33] 姚青,蔡子颖,刘敬乐,等.气象条件对 2009—2018 年天津地区 PM_{2.5} 质量浓度的影响[J].环境科学学报,2020,40(1):65-75.

(上接第 81 页)

- [40] 郑刘根,丁帅帅,刘丛丛,等.不同类型煤矸石中环境敏感性微量元素淋滤特性[J].中南大学学报(自然科学版),2016,47(2):703-710.
- [41] 吴文涛,冉祥滨,李景喜,等.长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送[J].环境科学,2019,40(11):4900-4913.
- [42] Camur D, Topbas M, İltter H, et al. Heavy metals and trace elements in whole-blood samples of the fishermen in Turkey: The fish/ermen heavy metal study(FHMS) [J]. Environmental Management,2021,193(9):567.
- [43] Caggiano R, Sabia S, Speranza A. Trace elements and human health risks assessment of finer aerosol atmospheric particles(PM₁) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019,26(36):36423-36433.
- [44] 吕占禄,张晗,张金良,等.沟塘水及其周边浅层地下水中重金属污染特征与健康风险评估[J].环境工程技术学报,2020,10(6):971-978.
- [45] Chen Guangzhou, Wang Xingming, Wang Ruwei, et al. Health risk assessment of potentially harmful elements in subsidence water bodies using a Monte Carlo approach: An example from the Huainan coal mining area, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019,171(4):737-745
- [46] 黄宏伟,肖河,王敦球,等.漓江流域水体中重金属污染特征及健康风险评估[J].环境科学,2021,42(4):1714-1723.