

硕士学位论文

中图分类号: X75

煤矸石井下填充过程中对地下水环境 有机污染的影响研究

专 业 名 称 : 环境工程

研 究 生 姓 名 : 何 莎 莎

导 师 姓 名 : 邓 寅 生 教授

河南理工大学

二〇〇七年四月

中图分类号: X75

UDC:

密级:

单位代码: 10460

煤矸石井下填充过程中对地下水环境有机污染的影响研究

Investigation of organic pollution impact on groundwater
during mine-filling process with gangues

姓 名	<u>何莎莎</u>	学 制	<u>三年</u>
(学科) 专业	<u>环境工程</u>	研究方向	<u>水资源与水 污染防治</u>
导 师	<u>邓寅生</u>	职 称	<u>教授</u>
论文提交日期	<u>2007 年 4 月</u>	论文答辩日期	<u>2007 年 6 月</u>

河南理工大学

河南理工大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。论文中除了特别加以标注和致谢的地方外，不包含任何其他个人或集体已经公开发表或撰写过的研究成果。其他同志对本研究的启发和所做的贡献均已在论文中作了明确的声明并表示了谢意。

本人学位论文与资料若有不实，愿意承担一切相关的法律责任。

学位论文作者签名：何莎莎

2007 年 6 月 14 日

河南理工大学

学位论文知识产权声明书

本人完全了解学校有关保护知识产权的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于河南理工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。学校可以将本学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名：何莎莎 指导教师签名：邵克生

2007 年 6 月 14 日

2007 年 6 月 14 日

摘 要

本文在总结国内外对煤矸石研究成果的基础上,以平煤十二矿以及焦作演马矿两个煤矿煤矸石为研究对象,通过煤矸石矿井填充对地下水环境有机影响的静态浸溶和动态溶出两组试验,分别模拟后期采空区完全饱水条件和填充初期的少量顶板水淋滤条件,测定了 pH、COD、BOD₅、DO、高锰酸盐指数、氨氮、硝酸盐氮、总氮、总磷、挥发酚以及多环芳烃类和多氯联苯类物质等 12 种指标的淋溶特性。结果表明,总氮溶出量较大,是影响地下水的主要污染因子;通过多元统计分析表明需要特别重视的检测项目有:DO、pH 值、有机综合指标、硝酸盐氮、多环芳烃以及多氯联苯。

本文同时运用了多元统计方法中的非参数检验和因子分析等方法,在统计分析软件 SPSS13.0 环境支持下,对煤矸石淋出实验结果进行综合评价。针对室内模拟试验结果,结合评价指标选择原则,本文选择常规有机指标(pH、DO、COD、BOD₅、高锰酸盐指数、硝酸盐氮、总氮、氨氮、总磷)、特定有机指标多环芳烃类指标(萘、苊、芴、菲和蒽)和多氯联苯类指标(PCB28、PCB52、PCB118、PCB153)作为指标变量进行了非参数检验以及因子分析,同时进行综合评价。利用因子分析对溶出水样进行综合评价分析,通过综合评价分析得到:总氮和 pH 值都单独作为主因子被提取;常规有机指标综合得分都不超标;粒径小的矸石 D 样淋出水样的综合得分比较高,对地下水的污染影响比较大;焦作演马矿的常规有机指标综合得分值高于平煤十二矿的得分值,污染较为严重;无论是淋溶还是浸泡萘、苊、芴、菲和蒽、PCB28、PCB52、PCB118、PCB153 都是重要的污染因子;两地相比较看多环芳烃和多氯联苯污染程度相当。

关键词:煤矸石 矿井填充 地下水 多环芳烃 多氯联苯 多元统计分析

Abstract

Based on the overview of recent research practice of gangues, by simulating the late stage of water saturation and early stage of leaching by upper plate water during the mine-filling process with gangues, which come from the 12th mine of Pingdingshan Coal Company Group and Yanma mine in Jiaozuo city, through soaking and leaching experiments respectively, this paper aims to determine the impacts of gangues to groundwater during the mine-filling process. The eluviation characteristics of 12 target index including pH, COD, BOD₅, DO, permanganate index, ammonium nitrogen, nitrate nitrogen, total nitrogen, total phosphorus, volatile phenol, PAH and PCBs were examined. The results indicate that besides a high amount of total nitrogen which is considered to be the main pollution index. DO, pH, overall organic index, nitrate nitrogen, PAH and PCBs are also on a considerable level, which were determined by multivariate statistical analysis.

Meanwhile, nonparametric test and factorial analysis of multivariate statistics methodology were employed to analyze experimental results by using SPSS13.0. Considering the actual experimental results, conventional organic index such as pH, COD, BOD₅, DO, permanganate index, nitrate nitrogen, total nitrogen, ammonium nitrogen, total phosphorus together with the specific organic index such as PAH (Naphthalene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene) and PCBs (PCB28, PCB52, PCB118, PCB153) were used as target variables for analyzing. The analytical data indicate that total nitrogen and pH are selected as main factors; the values of conventional organic index are all under the standards; the impact of eluviation water from sample D, which has a small grain size, is relatively high; the overall impact related to conventional organic index of Yanma mine is higher than that of 12th mine in Pingdingshan; PAH (Naphthalene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene) and PCBs (PCB28, PCB52, PCB118, PCB153) are important pollutants; the impacts of PAH and PCBs from the above two different sites are on the same level.

Key words: gangues mine-filling groundwater PAH PCBs multivariate statistical analysis

目 录

1 引言	1
1.1 选题的理论意义和实用价值	1
1.2 研究现状及存在的问题	3
1.2.1 国外研究现状	3
1.2.2 国内研究现状	4
1.2.3 存在的主要问题	5
1.3 论文研究内容与方法	6
1.4 研究技术路线	7
1.5 论文研究基础	8
2 研究区概况	11
2.1 煤矸石特征总述	11
2.1.1 煤矸石及其对环境的污染效应	11
2.1.2 矸石山淋滤液对地下水的污染特征	11
2.2 平顶山研究区概况	12
2.2.1 平顶山研究区的自然状况	12
2.2.2 平煤十二矿煤矸石的排放及特征	14
2.3 焦作研究区概况	16
2.3.1 焦作研究区自然状况	16
2.3.2 焦煤集团演马矿基本情况	17
2.3.3 演马矿煤矸石现状及存在的问题	18
3 室内模拟试验与常规有机污染指标检测	21
3.1 样品采集与制备	21
3.1.1 矸石样品的采集与制备	21
3.1.2 水样的采集与制备	21
3.1.3 石英砂的处理	21
3.2 淋溶试验	22
3.2.1 试验设计	22
3.2.2 试验方法	23
3.2.3 平煤十二矿煤矸石淋溶试验结果及分析	23
3.2.4 焦作演马矿煤矸石淋溶试验结果及分析	28
3.3 浸泡试验	32
3.3.1 试验设计	32
3.3.2 平煤十二矿煤矸石浸泡试验结果及分析	33
3.3.3 焦作演马矿煤矸石浸泡试验结果及分析	36
3.4 室内模拟试验结果分析	39
3.4.1 有机污染综合指标影响分析	39
3.4.2 营养盐类指标影响分析	42
3.4.3 样品粒径影响分析	43
3.4.4 确定影响分析因子指标	43

4 多环芳烃及多氯联苯的国内外研究现状	45
4.1 多环芳烃	45
4.1.1 多环芳烃的理化性质及种类	46
4.1.2 多环芳烃污染来源	47
4.1.3 煤矸石中的多环芳烃	48
4.1.4 多环芳烃的危害	49
4.1.5 多环芳烃的生成机理	51
4.1.6 多环芳烃类污染物分析方法研究现状	52
4.1.7 环境中存在的多环芳烃类污染物	53
4.1.8 多环芳烃的防治	56
4.1.9 多环芳烃研究存在的主要问题	58
4.2 多氯联苯	58
4.2.1 多氯联苯的理化特性	58
4.2.2 多氯联苯的环境危害	59
4.2.3 多氯联苯在环境中的迁移转化行为	61
4.2.4 多氯联苯的降解方法	64
4.2.5 多氯联苯分析方法	65
4.2.6 多氯联苯研究存在的主要问题	67
5 特定有机污染物指标检测试验	69
5.1 多环芳烃类物质的浸泡和淋溶水样检测试验	69
5.1.1 模拟试验	69
5.1.2 分析试验	70
5.1.3 试验数据与图表分析	73
5.1.4 结论	75
5.2 多氯联苯类物质的浸泡和淋溶水样检测试验	76
5.2.1 模拟试验	76
5.2.2 分析试验	76
5.2.3 试验数据与图表分析	78
5.2.4 结论	80
6 多元统计分析及综合评价模型的建立	81
6.1 多元统计的非参数检验	81
6.1.1 非参数检验方法概要	81
6.1.2 非参数检验一般模型	82
6.2 多元统计中的因子分析	82
6.2.1 因子分析概要	82
6.2.2 因子分析的一般模型	83
6.2.3 因子分析中的几个重要统计量的意义	85
6.2.4 主因子数的确定	86
6.2.5 因子旋转	86
6.2.6 因子得分	87
6.3 SPSS 统计分析软件简介	88
6.4 综合评价	89

6.4.1 综合评价概要	89
6.4.2 因子分析在综合评价中的应用	90
6.4.3 淋溶试验常规有机指标综合评价模型	91
6.4.4 浸泡试验常规有机指标综合评价模型	102
6.4.5 特定有机物 PAHs 淋溶试验综合评价模型	108
6.4.6 特定有机物 PAHs 浸泡试验综合评价模型	111
6.4.7 特定有机物 PCBs 淋溶试验综合评价模型	115
6.4.8 特定有机物 PCBs 浸泡试验综合评价模型	118
7 结论与展望	123
参考文献	125
附 录	133
致 谢.....	147

1 引言

1.1 选题的理论意义和实用价值

在人类社会的发展过程中，环境问题是人类社会发展与环境的关系不协调所引起的问题^[1]。这类环境问题主要不是自然灾害问题（原生或第一环境问题）而是人为因素所引起的环境问题（次生或第二环境问题），一般可分为两类：一是不合理开发利用自然资源，超出环境承载力，使生态环境质量恶化或自然资源枯竭的现象；二是人口激增、城市化和工农业高速发展引起的环境污染和破坏。

最新官方资料表明，我国的固体废物累计堆存量已近 80×10^8 吨，占用和损毁土地 200 万亩以上，对土壤、大气和水体造成了严重污染。煤矸石是煤炭生产和加工中排放的固体物质，其生产量约占煤炭生产量的 10%–15%^[2-4]，是目前我国年排放量和累计堆存量最大的工业固体废弃物之一。全国现有煤矸石山 1500 多座，累计堆存量达 40×10^8 吨，占地 70 万亩以上，且以每年 $2.0\text{--}2.5 \times 10^8$ 吨的排放速度增长。近年来虽然综合利用程度得到了一定加强，但是减量化工作进展迟缓。2005 年固废产量达 13.4×10^8 吨，比 2000 年增加了 64%。由于在相当长时间内我国一次能源以煤为主的格局不会发生根本的改变，加之煤炭产量的持续增加（2005 年，我国煤炭产量已达到 21×10^8 吨），以及环保要求和洁净煤战略使得煤炭入洗比例提高，煤矸石堆积量还将持续增加^[5-7]。然而，我国作为产煤大国，煤矸石的综合利用率一直不高，“八五”期间长期徘徊在 38% 左右，2000 年才刚刚达到 43%。虽然我国在 1995 年 10 月 30 日通过并公布了《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，提出对固体废物污染环境的防治，但是大量的煤矸石对环境的影响已成为一个严重的环境问题。

大量的煤矸石通常以圆锥式或沟谷式自然松散地堆放在矿井的四周，对周围环境的影响是多方面的，主要包括：1. 侵占耕地；2. 发生自燃；3. 风蚀扬尘；4. 淋滤水污染；5. 放射性污染；6. 滑坡与泥石流；7. 景观破坏。煤矸石在自然堆放过程中，从原来的还原环境转化为氧化环境，有害元素由于自燃、淋滤、风化等作用而溢出，进入大气、土壤、植物和水环境，造成对周围环境的污染。由于自然降水，使煤矸石中富含的盐类经淋滤、溶解在雨水中渗入地下，造成矸石山周围的地下水污染。检测表明，经污染的地下水呈现高矿化度、高硬度，硫酸盐、

钠离子等含量升高。同时，煤矸石山溢流水的污染使土壤盐分升高，导致土地盐碱化，使农作物生长发育受到影响，有的因污染严重而无法耕种。大量煤矸石山的存在还容易造成空气污染。因煤矸石易于风化，且有机成分容易发生自燃，产生大量有害气体和扬尘，造成大气污染。随着固体废物排放量的增加，人类面临的环境压力也将越来越大，迫切需要开发符合环境安全要求的固体废物大宗处置与资源化技术。国家经贸委和科技部制定的《煤矸石综合利用技术政策要点》明确规定：煤矸石综合利用以大宗利用为重点，将用煤矸石发电、煤矸石建材及制品、复垦回填以及煤矸石山无害化处理等大宗利用煤矸石技术作为主攻方向，发展高科技含量、高附加值的煤矸石综合利用技术和产品^[8]。

经过多年的研究和探索，按照可持续发展思想，找到了一条既经济又环保的治理途径——利用煤矸石进行井下填充，并有目的、有计划地实施生态工程，走综合治理和可持续发展相结合的道路^[9]。这对矿区生态恢复具有很大的意义：（1）可较好的解决由于煤矸石的大量堆积给矿区环境带来的污染和侵占土地问题，改善矿区环境质量和景观；（2）如果此方法取得成功，可解决采煤沉陷问题，为“三下”采煤、提高煤炭资源回采率提供了保障；（3）按照一定的复垦标准，使矿山废弃地能重新利用，进行大农业生产，可取得可观的环境效益和经济效益；（4）走综合治理的道路，实施生态系统工程，即城市生态系统工程，宜农则农，宜渔则渔，创建矿区景观，美化环境，提高生活质量；（5）符合国家有关产业和环保政策，开辟了一条煤矿固体废弃物大用量综合利用途径；（6）保护土地资源和地表水资源，对保障矿区可持续发展提供技术支持。

基于以上原因，结合河南省重点科技攻关项目“煤炭固体废物大宗安全填充处置技术（0423032900）”的部分工作，本课题采用静态浸溶和动态溶出两组试验，分别模拟后期采空区完全饱水条件和填充初期的少量顶板水淋滤条件，通过检测 COD、BOD₅、DO、高锰酸盐指数、总氮、氨氮、硝酸盐氮、总磷、挥发酚等常规的有机指标和几种重要的特定有机污染物如：多环芳烃类^[10]和多氯联苯类物质，针对煤矸石矿井填充时对地下水环境的有机方面的影响进行研究，这对于矿区的大宗废物处理有重要的理论意义和现实意义。

1.2 研究现状及存在的问题

研究煤矸石井下填充对周围地下水环境的有机污染，主要是通过室内动态淋

溶、静态浸泡的模拟等试验，检测主要有机污染因子，分析煤矸石的理化性质以及迁移转化规律，涉及土壤、大气、植物、水环境以及放射性危害等方面。这些研究工作通常以常量组分和无机微量组分为主，有机组分方面的研究较少，但根据已有的研究显示，煤中含有毒有害的有机组分（如多环芳烃^[10]）。

1.2.1 国外研究现状

国际上对矿山固体废弃物的污染十分重视，而且在这方面的科学研究很多。国际勘查地球化学学会、国际环境地球化学与健康学会和国际地球化学与天体化学协会于 1995 年和波兰地质调查局在波兰联合主办了国际第三届环境地球化学讨论会，会议的主题是矿山固体废弃物的环境地球化学效应。以上三个国际学会于 1997 年 11 月在美国与美国地质调查局联合主办了第四届地球化学讨论会（中国有五人参加）。矿山固体废物带来的环境问题仍然是大会讨论的热点问题之一^[11]。

国外研究煤矸石中微量元素起步较早，仪器比较先进，研究也比较深入。以美国、波兰等国家为代表，通过静态浸泡实验、模拟动态降雨实验、实地水质监测等方法，对煤矸石从理化性质、污染物迁移、转化机理以及污染治理等方面进行了长期的系统研究。其中，这些研究工作又以常量组分和无机微量组分为主^[12]。早在1987年，Chadwick等人在评价煤炭开采和利用时就对煤矸石中微量元素的危害进行了研究说明^[13]。1992年Kratovich对煤及煤矸石元素分析的采样情况进行了探讨^[14]。1993年Palmer和Krasnow等人对煤和煤矸石中有毒微量元素的淋溶特性进行了评价^[15]。两年后Swaine和Goodarzi对煤及煤矸石中微量元素的环境影响进行了评价^[16]。1997年Fallman对测定煤矸石中潜在可淋溶出的元素的含量进行了有效的分析和设计^[17]。Benvenuti 和Mascaro等人研究了废弃矿区采矿废弃物引起的重金属污染,并对煤矸石的环境效应及煤矸石中重金属的沉积情况进行了评价^[18, 19]。

Banks,S.B.和Banks.D. 在2001年对矸石堆的渗出液的影响进行了评价,并对减少其危害进行了研究^[20]。D. J. 赫佐格等根据美国内华达州的实践经验提出了一种新颖的评价方法。这种方法包括两个步骤,即:描述矿山废物的特性和评价其潜在的影响。在评价过程中,可以使用一种或综合几种方法。据称在该地区的几座矿山,这种采用土壤稀释实验和水平平衡模拟的新型评价策略已成功应用于评价矿山废物的潜在影响。

纵观国外报道的文献资料，对煤矸石中的有害微量元素的问题有一些比较深入的研究，并对造成的环境影响进行了评价。这些研究推动了工业固体废弃物污染治理的发展，为今后深入研究煤矸石中的微量元素奠定了良好的基础。

对于有机污染方面，1997 年联合国环境规划署提出了需要采取国际行动的首批 12 种 POPs，即艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、DDT、氯丹、六氯苯、灭蚁灵、毒杀酚、七氯、PCBs、PCDDs 和 PCDFs，前 9 种是农药，PCBs 是工业化学品，PCDDs 和 PCDFs 是化学产品的杂质衍生物和含氯废物焚烧的产物。

2001 年 5 月 23 日，127 个国家的代表通过了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，并开放供各国签署。目前已有 151 个国家签署，59 个国家批准。

2004 年 5 月 17 日，该公约正式生效，全球削减和淘汰 POPs 进入实质性的全面开展阶段。

1.2.2 国内研究现状

在国内，有关煤矸石对水环境影响的研究基本上停留在初步试验研究阶段，还没有对其进行系统的研究，关于矿山废弃物对地下水污染的模型研究的文献相对更少，但近年来有上升趋势。

1999 年，许光泉博士等人通过对不同介质条件下矿山固废中污染离子的淋释实验，得出了一些离子淋释的规律，在此基础上，对淋释污染离子在地下水中的浓度变化从理论上给出了两种数学模型。但是大多是集中在无机组分方面的研究，对于有机组分的研究很少。

2002 年，河南省环境保护研究所的李尉卿、田鹰等通过模拟自然水体进行淋溶、浸泡试验，对粉煤灰、煤矸石等废渣及其制品中的有害金属元素渍水中的浸出进行了研究，测定分析了浸出液中的有害金属元素，得出了这些工业废渣和制品在震荡、浸出之后，当 $\text{pH} > 5$ 时不会对人体造成污染的结论^[21]。

2002 年，张建立等人对山东淄博煤矿区的煤、煤矸石、矿坑排水、煤矸石淋滤水以及煤矿地下水中的多环芳烃的含量进行了测试研究。结果表明，该煤矿区的煤及煤矸石中含有多环芳烃；矿坑排水、煤矸石淋滤水及地下水中的多环芳烃与煤层及煤矸石的淋滤有关。

随着我国环保事业的发展，污染防治工作已见成效，我国政府十分重视人民健康和环境状况的改善，有毒化学物质污染防治工作已经列入国家环境保护科技

计划。对于优先污染物的研究制定工作，我国起步较晚，但到目前已进行了许多卓有成效的调查与研究。中国环境监测总站周文敏等根据国内有机污染物的调查和国外的文献资料，提出了中国优先污染物“黑名单”，黑名单共列68种污染物，其中有机毒物有58种，占总数的85.3%。

2003 年，岳敏等人针对多环芳烃（PAHs）的致癌性、致突变性，介绍了多环芳烃的来源、种类、分布及性质，阐明了多环芳烃对人体的危害，并讨论了减少其污染的防治措施^[22-26]。

近年来，气相色谱（GC）、高效液相色谱（HPLC）、质谱-色谱联用等技术在环境监测领域获得了广泛的应用，并取得了许多重要成果，为检测环境中的有机污染物开辟了广阔的前景。

目前，许多地方开展了地下水的环境质量评价，并已逐渐由单项有害因子评价，进入到综合评价；由数理统计分析，发展到污染预测和建立水质数学模型。各种评价方法，如综合指数法、概率统计法、因子分析以及聚类分析法均得到了普遍应用。用统计分析法进行综合评价分析，也是近年来学术界刚刚兴起的课题，解决了针对地下水污染元素不确定性、模糊性以及非线性性质而进行综合评价的问题，也能从水质质量的角度来说明煤矸石矿井填充对地下水的污染影响程度。

1.2.3 存在的主要问题

虽然国内外许多专家和学者对煤矸石中的有害微量元素问题进行了深入的研究，也取得了一定的成果，但也存在着一些不足。他们主要是研究矸石的淋溶特性以及在地表堆积对地下水和土壤环境的影响，关于煤矸石大宗填充处置以及地下填充引发的地下水污染的影响评价研究的文献比较少，而专门对有机物污染方面的研究则更少。

针对矸石山淋滤液对地下水体污染的研究，目前国内多数学者还是停留在地质灾害影响调查等方面，研究的思路是取回矸石山中的样品，在室内进行模拟试验，在最不利的情况下估计矸石山淋滤液对地下水体是否产生污染；或取矸石山附近地下水样进行水质分析后与该区背景值进行比较，进而得出矸石山对地下水体有无污染的结论。淋溶试验是目前研究从煤矸石中析出有害微量元素采用最多的方法。

目前，国内学者大多集中在对 PCBs 的环境化学行为、PCBs 的检测与来源分

析、污染治理途径等研究上^[27-32]，而对 PCBs 在环境中的迁移转化规律研究得比较少。

1.3 论文研究内容与方法

论文研究的一个主要内容是试验分析。根据平顶山煤业集团公司十二矿和焦作煤业集团公司演马矿的实际情况及环境背景，尽可能模拟真实的煤矸石矿井填充对地下水的影响环境。

淋溶、浸泡试验是目前研究从固体物质中有害微量元素析出状况的常用方法，也是在研究从煤矸石中析出有害微量元素采用最多的方法。通常的作法是取有代表性的试样，通过试验装置，用淋溶液或浸泡液（一般为填充区的地下水、雨水、灰水和对照试验用水等）对试样进行淋溶或浸泡，得出试验结果。利用试验结果进行模拟计算。

为了研究煤矸石填充对地下水环境有机污染方面的影响，这次试验设计在总结前人经验的基础上，同时结合对平顶山煤业集团公司十二矿和焦作演马矿的实际调查情况，力求室内试验与煤矸石在矿区填充的实际状况相符合，同时采用浸泡和淋溶两种试验方法，系统地模拟研究区矸石填充对地下水影响的实际状况，对于研究矸石中微量元素的溶出行为将更全面、更合理。为了得到真实可靠的试验数据，我们尽量采用标准的测试方法和先进的仪器，以使得试验研究比较客观科学。

（1）静态浸溶试验

试验的操作过程一般为：煤矸石样→预处理（烘干、粉碎、筛选）→（矿井水）浸泡→定期取样→过滤→组分分析（常规有机指标如 pH、DO、COD、BOD₅、高锰酸盐指数、硝酸盐氮、总氮、氨氮、总磷、挥发酚以及特定有机污染物如：多环芳烃、多氯联苯）

通过静态试验，模拟判断其矿井填充过程中通过水的浸滤作用浸出有害物质而污染环境的可能性，了解煤矸石溶出液中的有机综合指标污染程度。

（2）动态淋溶试验

试验的操作过程一般为：煤矸石样→预处理（烘干、粉碎、筛选）→（结合填充实际情况）装柱→（矿井水）淋滤→定期取样→过滤→组分分析（常规指标如 pH、DO、COD、BOD₅、高锰酸盐指数、硝酸盐氮、总氮、氨氮、总磷、挥发酚以

及特定有机污染物如：多环芳烃、多氯联苯）

根据填充的实际情况，模拟填充后期采空区顶板水对煤矸石的动态淋溶情况，分析对地下水环境产生危害的主要因子及其污染影响程度。

以上两种方法合称为室内模拟试验。两者的结合分析可以更科学客观的模拟矸石填充对地下水环境的有机污染影响情况。

论文研究的另一主要内容是对试验数据的多元统计分析（即多变量统计分析）。运用多元统计分析对试验分析结果进行综合评价，从定量的角度分析填充对地下水影响的影响程度，这也是本文研究的创新点。用多变量统计分析法对污染影响进行评价，既可以简化评价指标，又损失较少的信息；既可以抓住主要矛盾，又能对不同矸石样淋滤水质状况进行比较分析，可以从大量的试验数据中准确地分析出主要污染因子。

绝大多数环境问题是由多种因素综合而成的。如在研究地下水环境问题时，应对污染源进行充分了解，但在多数情况下，直接监测污染源是困难的，而且很难得到其中二次污染数据；再者，地下水污染物与地面污染源也不是一一对应的关系，它们存在着错综复杂的关系。在这种情况下，不可能采用直接推算或简单的统计算法得到造成环境污染的真正成因。因此，将因子分析应用于该领域是一种非常有效的推知环境问题成因的数学方法^[33, 34]。

目前环境科学研究中，因子分析主要应用于环境成因的推导与环境监测两大方面。环境监测中，在取得大量准确的有代表性的数据之后，面临着的是要从中提取出有用信息及对信息进行加工，因子分析用于分析化学和环境监测上已有较多的研究发表^[35, 36]。朱万森等人应用因子分析法对 11 条河道的地面水质分析数据进行了信息掘取，研究了各河道污染程度的排序、主因子、主要污染因子的组合及污染源的分析。研究结果为环境监测和环境治理部门提供了重要的信息和依据

^[37]。

1.4 研究技术路线

本课题主要研究煤矸石矿井填充时对周围地下水的有机污染情况，以及判断有机污染因子对地下水的影响程度。主要方法为现场调查和室内模拟试验、室内实测污染因子浓度法及后期分析。基本步骤如下：

（1）收集资料

收集填充地区的地质、水文地质条件等研究资料；

收集煤矸石对地下水污染方面的资料，以及几种主要有机污染物的性质、毒性及危害等方面的相关资料；

熟练掌握常规有机综合指标和特定有机污染物检测方法、试验步骤以及注意事项。

(2) 初步分析

通过收集资料、调查，初步分析本课题中可能的有机污染物特征和主要的有机污染因子以及污染程度。

(3) 试验操作

对采集的固体样品进行破碎、筛分；对液体样品预处理包括：样品的富集、样品的浓缩、样品的净化以及预分离等；再分别对煤矸石按照不同粒径进行室内淋溶、浸泡模拟试验，进行有机污染因子检测。

(4) 水样检测

分别对水样进行常规有机污染指标的检测和特定有机污染物的检测（对水样进行几种特定有机组分的检测可以运用气相色谱 (GC)、高效液相色谱 (HPLC)、质谱、色质联用等技术）。气相色谱具有操作简便、分析速度快、分离效能高、灵敏度高以及应用范围广等特点。而气相色谱仪和质谱仪作为一个整体使用的检测技术，既具有气相色谱高分离性能，又具有质谱准确鉴定化合物结构的特点，可达到同时定性、定量的检测目的。

(5) 后期分析

对两个试验研究区（平煤十二矿和焦煤演马矿）检测到的数据进行对比分析，建立数学模型，得出试验结论。

1.5 论文研究基础

(1)符合环境保护要求的煤炭固体废物大批量处理及资源化利用技术的研发与煤炭工业发展相结合，这一指导思想符合国家资源综合利用的技术政策；

(2)导师进行的平煤集团重大科技攻关项目“平煤集团煤炭固体废物综合利用技术可行性研究与实施”，已提交相关的专题研究报告《平煤集团粉煤灰、煤矸石井下填充研究》，已对常规污染物的污染行为进行了部分研究，为课题研究奠定了一定的技术基础。

本课题已收集了大量煤矸石矿井填充的相关资料，并进行了地下水样中无机物污染因子检测，获得了多组数据。已开展的研究工作表明：所采用的模拟试验方法是可靠的，计算方法是合理的。

2 研究区概况

2.1 煤矸石特征总述

2.1.1 煤矸石及其对环境的污染效应

煤矸石是在成煤过程中与煤层伴生的一些含碳量低的岩石。它是由碳质泥岩、砂岩、石灰岩等岩石组成的混合物；是在煤矿建设和煤炭采掘、洗选加工过程中产生的固体废弃物，按来源可分为采掘矸石和选煤矸石两大类^[38, 39]。煤矸石是我国工业固体废物中产出量和累计积存量最大的固体废弃物之一。

煤矸石一般都是露天堆放，由于长年饱经风吹日晒、雨水淋滤冲刷以及连续不断的风化分解，从而产生大量的酸性水或携带有重金属的离子水，下渗破坏地下水水质，外流导致地表水体的污染。全国目前尚有近 1/3 的矸石山由于其硫铁矿和碳质的存在而发生自燃，至今尚无有效控制的方法^[40]。自燃的矸石山，向大气排放出大量的 CO、SO₂、H₂S 和 NO、有毒有害气体，直接影响矿区环境，并给整个大气环境造成负面影响^[41-43]。

2.1.2 矸石山淋滤液对地下水的污染特征

矸石山淋滤液对地下水体的污染与其他类型污染源有几个不同特点^[44-46]：

(1) 隐蔽性

即使地下水已经遭到较严重的污染，但它往往还是无色无味，不易察觉，对人的影响往往是慢性的长期效应。

(2) 难以逆转性

地下水一旦遭到污染，就很难治理和恢复，主要是因为其流速缓慢，即使切断污染源仅靠含水层本身的净化作用，所需时间也较长；另一个原因就是某些污染物被土壤介质和含水层介质吸附之后，会在水环境特征的变化中发生解吸、再吸附的反复交替现象。

(3) 迁移性

由于淋滤液进入地下水含水层之后，会随着含水层中地下水的运移而迁移，这种迁移与地下水的流动运移规律有关。

（4）长期性

煤矸石山是长期污染源，它对水体的污染可长达数十年；而淋滤液的下渗也是一个长期过程。

（5）污染因子多样性

煤矸石山的淋溶淋滤液对地下水的污染往往会导致该区域数种甚至达十余种元素的超标，难以治理。

2.2 平顶山研究区概况

2.2.1 平顶山研究区的自然状况

2.2.1.1 地理位置

平顶山市位于河南省中南部，西依蜿蜒起伏的伏牛山脉，东接宽阔平坦的江淮平原，南临南北要冲的宛襄盆地，北连逶迤磅礴的嵩箕山系。中心市区位于北纬 $33^{\circ}40' \sim 33^{\circ}49'$ ，东经 $113^{\circ}04' \sim 113^{\circ}26'$ ，东西长40km，南北宽17 km，面积 453km^2 。平顶山市是中南地区最大的煤炭基地，又是河南省中部的经济重镇。

平顶山煤业（集团）有限责任公司十二矿，位于平顶山市东部，（见图 2-1）东临许南公路，南靠漯宝铁路线，地势平坦，交通便利；十二矿自然条件得天独厚，主要开采己组煤层，原煤产品牌号为肥煤、焦煤、1/3 焦煤，低硫、低灰、高热值，含硫量 $<0.5\%$ ，灰份 12-20%，低位发热量 5800-6800kcal/kg，挥发份 24-33%。

2.2.1.2 地貌及气候

平顶山中心市区西北、西南地势较高，向东南逐渐降低，形似簸箕状。北部有焦赞寨、马棚山、平顶山、落鳧山、擂鼓台、龙山等山峰呈北西西向排列，其中擂鼓台为群峰之首，海拔 506.5m；南部有河山、北渡山、白龟山、凤凰山、锅底山、舒山，海拔高程 135-245m，构成了白龟山水库和沙河北岸的天然堤坝。这种特殊的地貌特征，使两山间形成狭长的走廊式洼地，湛河自西向东穿市而过。

平顶山市为大陆性季风气候，地处暖温带，春暖、夏热、秋凉、冬寒，四季分明，雨量充沛，光照充足。年平均降水量 745.8mm，年平均气温 15.0°C ，无霜期为 228 天。风向以偏南、西北、东北风最多，常有来自西伯利亚的冷空气入侵。

2.2.1.3 水资源

全市水资源较丰富。可利用水资源总量 36.62 亿 m^3 ，人均水资源占有量 691.62 m^3 。境内河流均属淮河水系，流域面积在 100 km^2 以上的河流有 31 条，总长 1254.2km。其中大型河流有沙河、北汝河、澧河、干江河 4 条；中型河流 26 条。地表水资源为 24.6 亿 m^3 ；浅层地下水储量为 12.02 亿 m^3 。

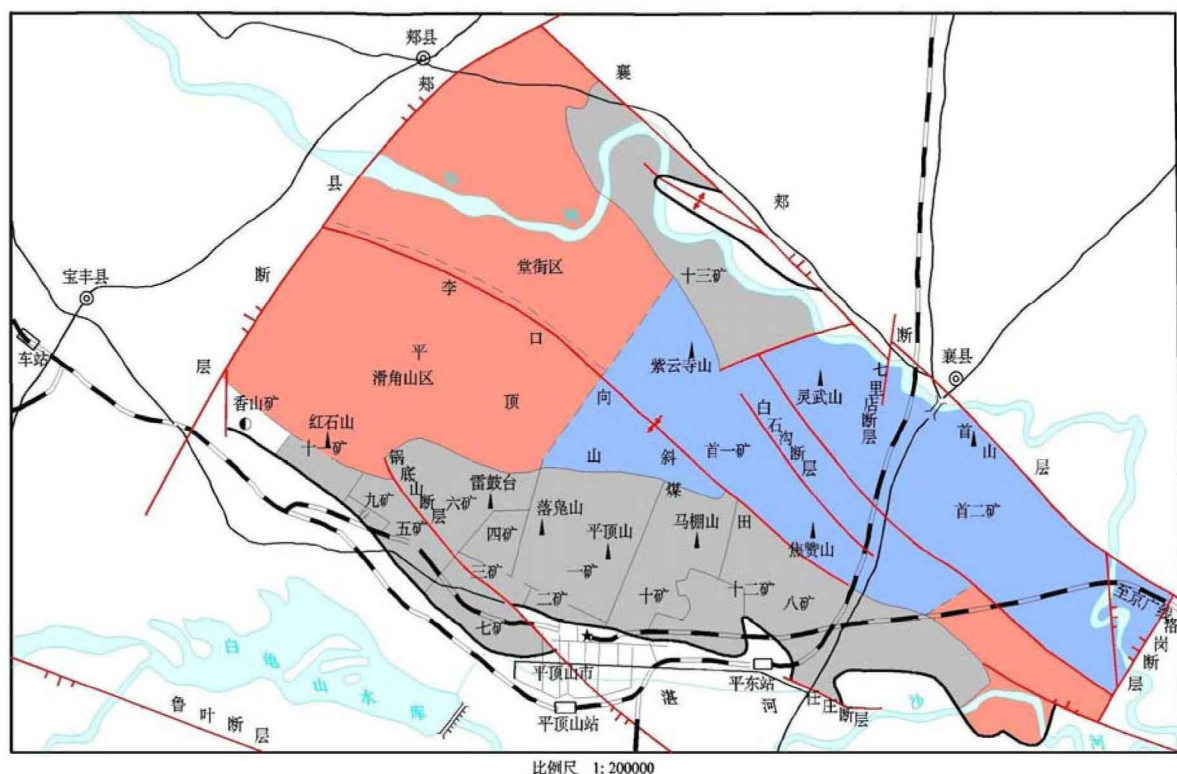


图 2-1 平顶山矿区范围图

Fig. 2-1 The scope of Pingdingshan mine

2.2.1.4 地质概况

平顶山矿区是一个以李口向斜为主体的含煤盆地，十二矿井田位于平顶山矿区东部，李口向斜西南翼锅底山断层的上升盘，地层走向北西西，总体倾向北北东，存在两个次级褶皱和三条大、中型断层。

平顶山矿区作为一个相对独立的水文地质单元，几乎不受单元以外的地下水补给，矿区地下水的补给来源主要是大气降水。矿区地下水接受补给后，受地层产状、导水通道走向和水压等控制径流到排泄区。李口向斜南西翼地下水径流方向表现为：浅部顺地层倾向由浅入深，中深部沿地层走向由北西向东南方向径流。矿区地下水排泄方式有两种：一种是自然排泄，另一种是人工排泄。由于矿区的

强力开采，目前地下水由井下出水点集中排泄。区域上，十二矿处在地下水径流区，总体上十二矿井田水文地质条件比较简单。

十二矿煤系地层上直接覆盖第四纪地层，厚度 0-450m，由北向南厚度增大。大气降水及地表水渗入第四纪冲积层中，沿含水层露头向下渗透，有潜水而转变为裂隙承压水及岩溶裂隙承压水。但由于本区属于半干旱区域，降雨量不多，且为反倾斜地形，不利于地表水聚集。区内地质构造简单，无大的破裂带，也没有大的地表水体，第四纪地层沉积厚度大，下部岩性致密，透水性弱，使地表水及潜水不易渗透补给地下含水层。

十二矿地下水径流特征是：浅部地下水接受降水补给后，以垂向由浅入深运动为主，中深部地下水沿地层走向由西向东径流。

2.2.2 平煤十二矿煤矸石的排放及特征

2.2.2.2 十二矿煤矸石堆存与排放现状

十二矿共有三座煤矸石山，堆有煤矸石总体积 122.29 万 m^3 ，压占土地面积 50580 m^2 ，其中两座已推平，现只有东矸石山在排矸。近年来，十二矿的排矸石量为 175000t/a，利用量达到 70000t/a，利用率约 40%。试验研究采集的矸石样来自该矿东矸石山，煤矸石山堆积区地势平坦，标高 75-100m，为沙河冲积平原，平均坡降 0.1%左右。十二矿东矸石山的排放情况见表 2-1。

表 2-1 十二矿东矸石山煤矸石排放现状

Tab.2-1 The present condition of gangues discharge of the Twelfth Mine				
高度 (m)	占地面积 (m^2)	积存量 (万 t)	现排矸否 (是/否)	自燃面积 (%)
40	12000	167.0	是	0.0

2.2.2.3 十二矿煤矸石的物质组成

(1) 煤矸石的化学组成

煤矸石是由无机物和少量有机物组成的混合物，无机质中包括矿物质及水，矿物质随矸石岩石组成的变化而变化，成分十分复杂。煤矸石的化学组成是评价其环境效应最基本的数据，因成因、层位不同，其化学组成也各异。煤矸石属硅铝酸盐，其主要成分是硅、铝、铁的氧化物，其次为钙、镁、硫等氧化物及微量元素。一般而言其常量组分为C、Si、Al、Na、K、Ca、Mg、S、Fe等，同时赋存多种微量元素，如Cu、Pb、As、Mn、Ti、Cr、Cd、Hg、Zn等^[38, 47]。

平煤集团煤矸石化学成分具有以下特点：主要化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ，二者平均含量之和达 65.64%，其中 SiO_2 为 31.53%-63.43%，平均含量为 48.66%； Al_2O_3 为 9.44%-22.46%，平均含量为 16.98%。次要化学成分为 CaO 和 Fe_2O_3 ，二者平均含量之和 9.43%， CaO 为 0.42%-22.80%，平均含量为 5.15%，不同矿、不同矸石山的煤矸石 CaO 的含量变化很大； Fe_2O_3 为 3.02%-7.66%，平均含量为 4.28%。四种主、次要化学成分平均含量之和高达 75.07%。烧失量为 9.58%-28.57%，平均为 19.29%。其他成分 MgO 、 TiO_2 、 SO_3 、 P_2O_5 、 K_2O 和 Na_2O 的平均含量均在 1% 左右，而且大多数在 1% 以下，六种成分的平均含量之和仅为 4.815%。

平煤集团煤矸石的灰分很高，变化范围为 74.43%-91.85%，平均 81.059%，说明煤矸石主要由无机物组成；全硫含量总体不高，平均含量 0.61%；挥发分和固定碳的含量不高，平均含量分别为 12.09% 和 5.47%，导致煤矸石的发热量偏低，平均 2.86MJ/Kg。

表2-2 十二矿煤矸石化学成分

Tab.2-2 The chemistry components of gangues of the Twelfth Mine

样品来源	SO_3		P_2O_5		K_2O		Na_2O		烧失量	
十二矿	0.28	0.84	0.04	0.06	2.50	3.38	0.80	0.95	10.5	13.6
矸石山	0.48 (3)		0.05 (3)		2.85 (3)		0.89 (3)		12.1 (3)	

续表 2-2

SiO_2		Al_2O_3		Fe_2O_3		TiO_2		CaO		MgO	
55.9	58.3	15.8	18.3	4.6	5.5	0.84	0.92	1.25	3.40	0.81	1.07
56.8 (3)		17.1 (3)		5.1 (3)		0.89 (3)		2.12 (3)		0.92 (3)	

注：表中数据前面为最小值，后面为最大值，下面为平均值（样品数）。单位：%

平煤十二矿煤矸石的化学成分分析结果如表2-2所示。十二矿煤矸石主要化学组成为 SiO_2 和 Al_2O_3 ，其中 SiO_2 平均含量达 56.8%，是煤矸石骨架的主要成分，使煤矸石具有一定的硬度。煤矸石中还含有 CaO 等物质，其平均含量为 2.12%，因此煤矸石会发生水解、风化等现象，使煤矸石的稳定性较差。

（2）煤矸石的矿物组成

焦作工学院曾对研究区煤矸石样进行 X 射线物相分析，得知煤矸石主要是由高岭石、石英和伊利石组成，其次还有少量长石、方解石、黄铁矿、菱铁矿等^[46]。平煤十二矿的矿物组成见表 2-3。

表 2-3 十二矿煤矸石的矿物组分

Tab. 2-3 The mineral components of gangues of the Twelfth Mine

来源	高岭石		伊利石		石英		长石	其他	
十二矿	37.1	38.5	18.5	27.9	21.2	27.4	7.40	9.67	12.3
	37.8 (2)		23.2 (2)		24.3 (2)			11.0 (2)	

注：表中数据前面为最小值，后面为最大值，下面为平均值（样品数）。单位：%

十二矿所采煤层顶、底板及夹矸岩石的主要组成矿物为粘土矿物和石英。其中高岭石和伊利石两种粘土矿物平均含量之和为 61.0%，居主要地位，因此对矿区内煤矸石综合利用的影响也必将居主导地位。具有较大开发价值的高岭石平均含量为 37.8%，虽含量较高，但含石英等杂质也较高，形不成优势矿产，单独开发价值不高。伊利石的平均含量为 23.2%，石英的平均含量为 24.4%，均不具单独开发价值。少数样品中含有少量长石和锐钛矿。其他氧化物和有机物也占有一定的比例，平均含量为 11.0%，通过洗选从煤矸石中回收煤炭的价值也不高。

2.3 焦作研究区概况

2.3.1 焦作研究区自然状况

2.3.1.1 地理位置

焦作市位于河南省西北部（见图 2-2）。北依太行山，与山西省接壤，西邻济源市，南隔黄河与洛阳市和郑州市相望，东同新乡市毗邻，介于东经 112°32′~113°38′和北纬 34°48′~35°30′之间。焦作市辖孟州、沁阳二市和温县、博爱、武陟、修武四县及解放、山阳、马村、中站、高新区五区，总人口 329 万（2000 年第五次全国人口普查），其中市区人口约 60 万人。

区内交通便利，焦太、焦枝、新焦和焦侯铁路交汇于此，东连京广、京九线，南接陇海线；焦郑、焦晋高速及 107、207 国道、詹泗高等级公路和省道遍布境内，形成了四通八达的交通网络。

焦作市北部为太行山区，南部为黄河、沁河冲洪积平原。山区地面起伏大，地形陡峭，河谷深切，地面高程 200~1790 米。平原区地形略向南、东南倾斜，坡降 10~17‰。纵观全区地形，西北高，东南低。



图 2-2 焦作地图（比例尺为 1: 255000）

Fig.2-2 The map of Jiaozuo

2.3.1.2 气候

本区属温带区大陆性季风气候，其特点是春暖而旱，夏热多雨，秋爽而短，冬寒而干，由于地形影响，太行山向阳迎风降雨量略大于邻区，而气温略高于同纬度邻区，年平均气温 14℃，年平均降雨量 603~713mm，蒸发量 2039mm，夏季多东南风，冬季多西北风。

降雨量多集中在 7、8、9 三个月，占全年雨量的 70%，夏季多暴雨，多年降雨量最大达 903~1133mm（1963 年），最小降雨量 333.3mm（1965 年）。

2.3.2 焦煤集团演马矿基本情况

焦作煤业集团，是一个以煤炭、电力为支柱,以建材、冶金、化工、机械电子为中坚,集轻工及第三产业为一体的国有大型企业,我国六大无烟煤生产基地之一。下属 13 个子公司、18 个分公司。其中生产矿井 5 对,设计能力 371 万吨/年,实际生产能力 380 万吨/年,另有 4 座洗煤厂,年入洗能力 400 万吨。拥有电力、冶炼、化工、建材、机械制造、电子、轻工等多种经营专业生产厂 46 个。焦煤集团演马矿是其下属公司，矿井于 1961 年建成投产，现在煤炭的生产能力为 45 万吨/年。

2.3.3 演马矿煤矸石现状及存在的问题

2.3.3.1 演马矿煤矸石排放和堆存现状

随着煤矿生产建设的发展，作为煤炭工业固体废弃物的煤矸石却堆积如山。演马矿现积存煤矸石 85 万吨，并且以每年新排煤矸石 6 万吨左右的速度递增。而矸石山的堆积场未进行防渗、防尘及安全工程处理，矸石堆放基本上是自然堆放，存在一定的坍塌危险。容易对矸石山周围的农田、水、大气造成一定的污染。演马矿煤矸石排放和堆存的详细情况见表 2-4。

表 2-4 演马矿煤矸石排放与堆积现状

Tab 2-4 The actuality of coal gangues emission and accumulations in YanMa Coal company

高度（米）	占地面积(亩)	积存量(万吨)	现排矸否（是/否）
40	50	85	是

2.3.3.2 焦作煤矸石的化学成分分析

表 2-5 的数据表明：矿区内煤矸石的三种主要成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的含量（质量百分比）都比较高，烧失量变化不是很大。从化学成分来看，一些对成分有特殊要求的综合利用项目实施时，采取分选措施是必要的。

表2-5 焦作煤矸石化学成分

Tab.2-5 The chemistry components of gangues of the JiaoZuo

化学成分	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		TiO ₂		CaO	
含量	50.09	58.21	15.79	28.11	4.61	5.49	0.84	0.92	1.25	3.40
	54.15		21.95		5.05		0.88		2.325	
续表 2-5										
	MgO		P ₂ O ₅		K ₂ O		Na ₂ O		烧失量	
	0.81	1.07	0.044	0.055	2.50	3.38	0.80	0.95	12.32	14.35
	0.94		0.0495		2.94		0.875		13.335	

注：表中数据前面为最小值，后面为最大值，下面为平均值。单位：%

2.3.3.3 演马矿面临的环境问题

演马矿煤矸石综合利用主要方式有：(1) 煤矸石发电，在演马矿的旁边就是演马电厂，每年利用煤矸石约 0.8 万吨；(2) 工程填筑，包括塌陷区回填、筑路工程地基填筑等。但是由于经济、技术、观念等种种原因，还存在以下主要问题：(1)煤矸石利用率较低；(2)缺乏技术成熟、经济效益好、煤矸石利用率高的项目；

(3)结合焦煤集团的矸石组成与性能特点的技术力度不够；4)前瞻性研究不够；(5)缺乏统筹规划和具体实施方案的研究；(6)缺乏环境保护与资源有效利用意识。

由于煤矸石堆位于井口附近，紧邻居民区，煤矸石露天堆放，侵占大量耕地、林地、居民和工矿用地，破坏地质地貌景观，造成耕地资源破坏、土壤、水和大气污染等；随着城市建设的发展，市区范围不断扩展，矸石占地损失不断增加。演马矿井田范围内形成许多采煤塌陷区，矿区又属高潜水位地区，大多数塌陷坑下沉到浅水位以下，造成常年积水或季节性积水。用煤矸石填充塌陷区时，若矸石层位于潜水位之下，则矸石会长期处于水浸泡环境中，这样，煤矸石中有害成分会逐渐淋溶出来，而转换到塌陷区积水中，从而浸入地下水中；同样位于潜水位以上的矸石层接受大气降水也会发生淋溶作用析出有害金属元素，对周围居民生活构成了威胁。

3 室内模拟试验与常规有机污染指标检测

利用煤矸石填充矿井采空区，可以解决矸石堆放造成的地表环境污染以及煤矿采煤引起的塌陷问题。填充的矸石在采空区中会受到顶板矿井水的淋溶作用，底层也会受到矿井水的浸泡作用。矸石经过淋溶、浸泡作用产生的淋滤液和浸出液中含有一些有毒有害化合物及元素，这些有毒有害成分会渗透至地下水并污染地下水。

这次试验结合平煤十二矿和焦煤演马矿的现场调查实际情况，力求室内模拟试验与煤矸石在矿区填充的实际状况相符合，采用浸泡和淋溶两种试验方法模拟研究区地下水环境，对于矸石中部分有机微量元素的溶出行为进行研究。

3.1 样品采集与制备

3.1.1 矸石样品的采集与制备

从十二矿和演马矿矸石山取得新排矸石样。采样方法如下：在矸石山上，均匀布点，多点采样，每点取样 3kg 左右，汇集后用小锤或破碎机破碎，混匀后采用“四分法”缩分至 5kg。缩分后的样品，在 105℃ 烘干水分，装入广口玻璃瓶中备用^[49]。试验时，进一步进行粉碎筛分，分别取 A、B、C、D 四种不同粒径的矸石样品：粉碎后的样品记为煤矸石 A，即不同粒径的混合样；B 为粒径 3—25mm 的矸石样；C 为粒径小于 25mm 的矸石样；D 粒径为小于 3mm 的矸石样。

3.1.2 水样的采集与制备

试验用水为平煤集团十二矿和焦作演马矿矿井水。采集方法严格按照规定进行。水样采用现场富集和直接采样后带回实验室进行富集处理两种方法进行。在采样后带回实验室处理的方法中，水样必须保存在棕色瓶内，并且使水样尽可能充满瓶子。4℃ 冰箱保存，尽快进行萃取，萃取液应在 40 天内分析完毕^[50]。

3.1.3 石英砂的处理

使用国家标准规定混凝土实验中的标准砂，经过稀酸浸泡处理，并用蒸馏水

洗净，风干备用。

3.2 淋溶试验

3.2.1 试验设计

试验装置按以下步骤进行配置:将晾干的滤网平铺于淋滤柱淋滤孔上;然后上面放约 2cm 厚的石英砂,石英砂上面放定性滤纸(这是为了不使石英砂与样品混合);矽石样品分别按 A、B、C、D 四种粒径进行装柱;每个矽石样品分别取 500g,所有样品均平铺于滤纸上,然后在样品顶部铺一层滤网,在上面再放一层 2cm 厚的石英砂,然后铺上滤纸(在石英砂上铺一层滤纸是为了保证淋滤液能均匀的流入样品柱内,降低淋滤液在柱中的不均匀性);淋滤柱用保鲜膜密封;然后把淋滤柱固定在自制铁架台上;向 2.5L 下口瓶中加入十二矿或演马矿矿井水,使用医用输液管将储液瓶和淋滤柱连接起来,在柱子下放置带滤纸的漏斗以及

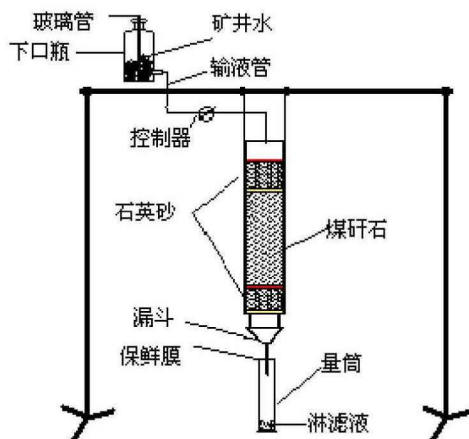


图 3-1 淋溶试验装置

Fig.3-1 The equipment of leaching experiment

250ml 的密封量筒(见图 3—1);然后调节输液器流速调节阀,控制淋滤液流速在 $0.10 \sim 0.45\text{ml/min}$ 之间,模拟矿井顶板水淋滴水量定量加注矿井水。通过计算淋滤液体积与样品量比(液固比)(ml/g),定量接收淋滤液,并及时测出淋出水样的成分。

为了尽量模拟实际,在试验设计中应该注意以下事项:

1) 为了更加准确模拟矿井水对样品的淋溶环境,装样品的聚乙烯柱子要与水平面保持垂直,使它能最大程度地模拟填充的实际情况。2) 要注意密封问题。输液管针口与圆柱体上端要用保鲜膜密封;圆柱体下端接漏斗处,漏斗下端与量筒口之间也要用保鲜膜密封,这是为了避免淋溶液的蒸发。3) 要注意控制淋溶液的速度。通过调节输液管的开关,使其流速大约在 0.35ml/min 。整个试验过程中必须保持淋滤的连续,还要防止溢流的现象。

3.2.2 试验方法

为了更好地说明煤矸石在矿井水中的溶出规律，控制取样时段在液固比为 0.5: 1、1: 1、1.5: 1、…、5: 1、…、7.5: 1、8.0: 1 时，每次定量（250ml）采集淋出水样，对 pH 值、DO 值、BOD₅、COD 值、高锰酸盐指数、氨氮、总氮、硝酸盐氮、总磷、挥发酚等 10 项指标进行水样检测。采集的水样按照 S-I 格式编号，其中 S 代表不同粒径的矸石样品 A、B、C 和 D，I 代表取样的先后顺序。水样指标的分析测定方法见表 3-1^[50]。

表 3-1 水样分析方法

Tab.3-1 The analysis method of water sample

分析项目	分析方法	最低检出限	主要测试仪器	方法来源
pH 值	玻璃电极法	0	PHB-4 型 pH 计	GB 6920-86
DO 值	便携式溶解氧仪法	0.2mg/L	便携式溶解氧仪	GB 7489-87
BOD ₅	5 天培养法	2mg/L	恒温培养箱	GB 7488-87
COD 值	重铬酸钾法	10mg/L	回流加热装置 50ml 酸式滴定管	GB 11914-89
高锰酸盐指数	酸性法	0.5mg/L	沸水浴装置 50ml 酸式滴定管	GB 11892-89
氨氮	纳氏试剂光度法	0.05mg/L	可见光分光光度计	GB 7479-87
总氮	过硫酸钾氧化 紫外 分光光度法	0.05mg/L	紫外分光光度计	GB 11894-89
硝酸盐氮	酚二磺酸光度法	0.02mg/L	可见光分光光度计	GB 7480-87
总磷	钼锑抗分光光度法	0.01mg/L	可见光分光光度计	GB 7481-87
挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替 比林分光光度法	0.002mg/L	可见光分光光度计	GB 7490-87

3.2.3 平煤十二矿煤矸石淋溶试验结果及分析

3.2.3.1 试验结果

试验测试结果见表 3-2～表 3-5。

表 3-2 矽石 A 淋溶试验分析结果

Tab3-2 The analytical results of leaching experiment of gangues A

水样	液固比	pH	DO	BOD	COD	高锰酸盐指数	氨氮	总氮	硝酸盐氮	总磷	挥发酚
A-1	0.5:1	8.53	5.7	3.3	26.8943	2.544	0.0338	0.7350	0.6992	0.0401	-
A-2	1.0:1	8.58	4.1	2.4	18.6264	2.3201	0.0425	0.7049	0.6603	0.0392	-
A-3	1.5:1	8.63	3.9	2.5	19.5466	1.5842	0.0452	1.2171	1.1714	0.0364	-
A-4	2.0:1	8.41	4.5	2.2	20.2417	1.8564	0.0485	1.2962	1.247	0.0445	-
A-5	2.5:1	8.34	4.2	2.1	24.0889	2.3828	0.039	1.6235	1.8483	0.0477	-
A-6	3.0:1	8.47	3.5	2.1	22.9565	1.0788	0.0362	1.4038	1.3669	0.0436	-
A-7	3.5:1	8.5	3.7	2.1	22.3111	1.2222	0.0285	1.3204	0.9137	0.0118	-
A-8	4.0:1	8.22	3.8	2.5	19.2652	1.2341	0.0252	1.2223	1.1965	0.0275	-
A-9	4.5:1	8.34	3.9	2.4	18.6246	0.9709	0.0478	1.1797	1.1314	0.0519	-
A-10	5.0:1	8.21	3.8	2.4	16.6514	0.8128	0.0399	1.3050	1.2645	0.0358	-
A-11	5.5:1	8.31	3.4	2.6	17.6444	0.7273	0.0421	1.2296	1.1871	0.0213	-
A-12	6.0:1	8.43	3.4	2.7	18.2651	1.1058	0.0382	1.1627	1.1245	0.0222	-
A-13	6.5:1	8.28	3.5	2.8	19.6444	0.9788	0.0254	1.3059	1.2804	0.025	-
A-14	7.0:1	8.37	3.5	2.6	19.6242	0.7246	0.0128	1.2296	0.996	0.0158	-
A-15	7.5:1	8.49	3.3	2.7	18.0342	0.5397	0.0132	1.1113	0.9276	-	-
A-16	8.0:1	8.33	3.4	2.6	17.2396	0.5059	0.0228	1.1202	0.9422	-	-

注：淋溶试验分析结果表中，pH 无单位，其它的单位都是（mg/L）；“-”检测值表示低于检出限，结果未检出，下各分析结果表相同。

表 3-3 矽石 B 溶试验分析结果

Tab. 3-3 The analytical results of leaching experiment of gangues B

水样	液固比	pH	DO	BOD	COD	高锰酸盐指数	氨氮	总氮	硝酸盐氮	总磷	挥发酚
B-1	0.5:1	8.26	5.6	3.4	20.6950	2.2038	0.0450	0.7811	0.7336	0.0519	-
B-2	1.0:1	8.27	4.4	2.7	19.0061	2.1042	0.0511	1.0174	0.9651	0.0532	-
B-3	1.5:1	8.44	4.3	2.6	18.0496	1.3204	0.0533	0.9048	0.8505	0.0538	-
B-4	2.0:1	8.34	3.8	2.3	19.1641	1.2453	0.0501	0.9923	1.3799	0.0261	-
B-5	2.5:1	8.46	3.6	2.2	19.7605	1.5437	0.0390	1.3056	1.6217	0.0325	-
B-6	3.0:1	8.59	3.5	2.1	17.2695	1.6583	0.0378	1.3102	0.9799	0.0225	-
B-7	3.5:1	8.37	3.4	2	16.354	0.8172	0.0537	1.0555	1.0014	0.0236	-
B-8	4.0:1	8.4	3.4	2	15.2652	0.7827	0.0475	1.0593	1.0115	0.0221	-
B-9	4.5:1	8.2	3.9	2.4	16.9778	0.5801	0.0290	1.0841	1.0546	0.0198	-
B-10	5.0:1	8.11	3.7	2.4	16.9943	0.4615	0.0192	1.1887	1.1693	0.0181	-
B-11	5.5:1	8.43	3.4	2.4	17.4222	0.5021	0.0234	1.1230	0.976	0.0179	-
B-12	6.0:1	8.45	3.5	2.5	16.2636	0.6414	0.0139	1.0385	1.0245	0.0181	-
B-13	6.5:1	8.37	3.4	2.4	15.6444	0.5534	0.0113	1.0025	0.9912	0.0125	-
B-14	7.0:1	8.49	3.4	2.4	14.2659	0.5429	0.0124	1.0266	1.014	-	-
B-15	7.5:1	8.46	3.3	2.4	12.9778	0.5032	0.0151	1.13968	1.1245	-	-
B-16	8.0:1	8.44	3.3	2.5	12.9948	0.5128	0.0103	1.0526	0.9243	-	-

表 3-4 矽石 C 淋溶试验分析结果

Tab. 3-4 The analytical results of leaching experiment of gangues C

水样	液固比	pH	DO	BOD	COD	高锰酸盐指数	氨氮	总氮	硝酸盐氮	总磷	挥发酚
C-1	0.5:1	8.39	5.6	3.2	20.2495	2.1722	0.0508	1.1620	1.1095	0.0443	—
C-2	1.0:1	8.43	4.2	2.9	16.1235	2.2543	0.0520	1.3073	1.2539	0.0345	—
C-3	1.5:1	8.49	3.9	2.2	17.3447	2.0646	0.0641	1.3341	1.2676	0.0198	—
C-4	2.0:1	8.43	4.1	2.4	18.6522	1.9842	0.0629	1.3640	1.2997	0.0185	—
C-5	2.5:1	8.42	3.6	2.1	22.0889	1.7692	0.0573	1.7217	1.6631	0.0179	—
C-6	3.0:1	8.43	3.6	2.2	23.0889	0.9478	0.0532	1.6079	1.4148	0.0185	—
C-7	3.5:1	8.47	3.5	2.1	22.3111	0.9661	0.0543	1.7624	1.2187	0.0236	—
C-8	4.0:1	8.27	3.5	2.1	18.9452	1.3619	0.0463	1.1672	1.12	0.0442	—
C-9	4.5:1	8.35	3.6	2.4	17.8667	0.9555	0.0455	1.3001	1.2542	0.0575	—
C-10	5.0:1	8.19	3.5	2.3	15.9365	0.781	0.0311	1.2344	1.2031	0.0222	—
C-11	5.5:1	8.31	3.5	2.4	16.9778	0.549	0.0415	1.3378	1.2959	—	—
C-12	6.0:1	8.15	3.4	2.4	15.2645	0.9584	0.0387	1.2472	1.2079	—	—
C-13	6.5:1	8.3	3.5	2.5	15.2000	0.6908	0.0321	1.2205	1.2446	—	—
C-14	7.0:1	8.44	3.4	2.5	19.2656	0.7195	0.0216	1.3181	1.2959	0.0155	—
C-15	7.5:1	8.41	3.4	2.6	16.1351	0.8027	0.0219	1.1926	1.2352	0.0311	—
C-16	8.0:1	8.4	3.2	2.4	16.1326	0.7286	0.0222	1.3603	1.3381	0.0303	—

表 3-5 矽石 D 淋溶试验分析结果

Tab. 3-5 The analytical results of leaching experiment of gangues D

水样	液固比	pH	DO	BOD	COD	高锰酸盐指数	氨氮	总氮	硝酸盐氮	总磷	挥发酚
D-1	0.5:1	8.56	4	3.6	29.9078	2.6117	0.0499	1.4232	1.3705	0.0543	—
D-2	1.0:1	8.66	4	3.3	27.2455	2.5623	0.0531	1.3763	1.6174	0.0581	—
D-3	1.5:1	8.56	4.2	2.8	24.0376	2.3384	0.0672	1.8026	1.7335	0.0613	—
D-4	2.0:1	8.53	3.6	2.8	23.1563	2.4352	0.0685	1.7647	1.6937	0.067	—
D-5	2.5:1	8.63	3.4	2.7	23.0436	2.2235	0.0638	1.9454	1.89	0.0821	—
D-6	3.0:1	8.32	3.3	2.6	23.0145	2.5126	0.0505	1.7846	1.6461	0.0783	—
D-7	3.5:1	8.48	3.3	2.6	22.0665	2.4377	0.0461	1.5829	1.5352	0.0764	—
D-8	4.0:1	8.41	3.8	2.7	22.0642	1.9704	0.0502	1.5968	1.5456	0.067	—
D-9	4.5:1	8.34	3.5	2.5	20.2641	1.8916	0.0457	1.4013	1.6048	0.0557	—
D-10	5.0:1	8.49	3.4	2.6	19.0642	2.3556	0.0404	1.4644	1.4215	0.0292	—
D-11	5.5:1	8.35	3.6	2.5	18.2615	2.1364	0.0325	1.3909	1.3565	0.0198	—
D-12	6.0:1	8.31	3.6	2.5	17.2355	2.3009	0.0396	1.5157	1.4746	0.0212	—
D-13	6.5:1	8.42	3.6	2.7	19.8667	2.0954	0.0390	1.5043	1.5324	0.0255	—
D-14	7.0:1	8.35	3.4	2.8	19.9653	2.0257	0.0313	1.6148	1.5833	0.0184	—
D-15	7.5:1	8.37	3.4	2.6	20.0342	1.4615	0.0324	1.4322	1.5654	—	—
D-16	8.0:1	8.27	3.4	2.7	18.9234	1.3942	0.0328	1.5656	1.5327	—	—

3.2.3.2 试验分析

由试验测试结果可以绘制出曲线图，见图 3-2~图 3-9。

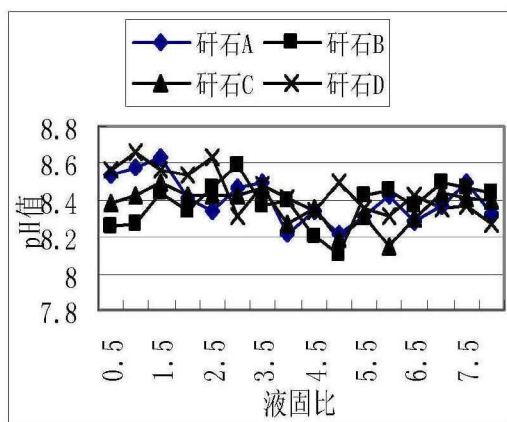


图 3-2 pH 值变化曲线

Fig.3-2 The varying curve of pH

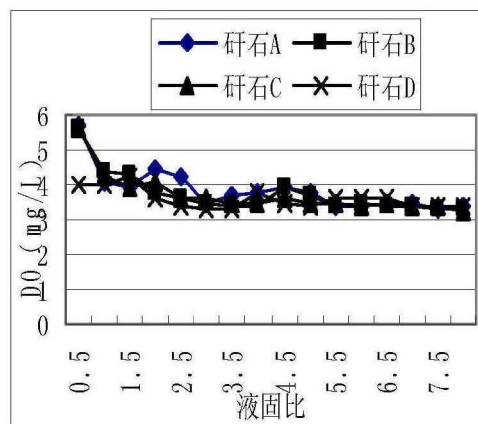


图 3-3 DO 变化曲线

Fig.3-3 The varying curve of DO

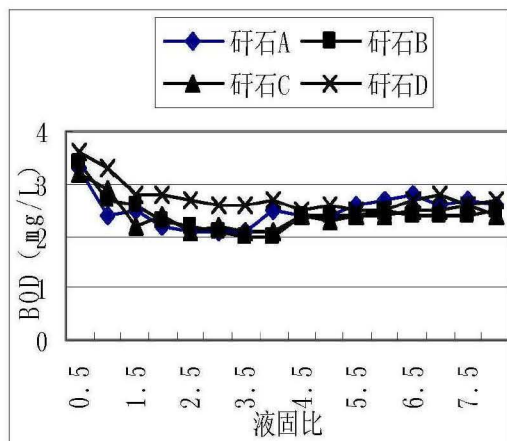


图 3-4 BOD₅ 变化曲线

Fig.3-4 The varying curve of BOD₅

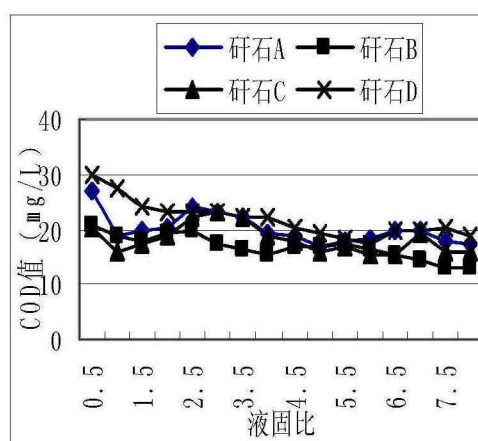


图 3-5 COD 变化曲线

Fig.3-5 The varying curve of COD

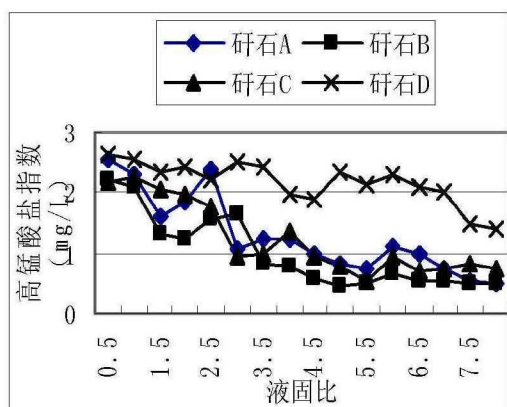


图 3-6 高锰酸盐指数变化曲线

Fig.3-6 The varying curve of MnO_4^{2-}

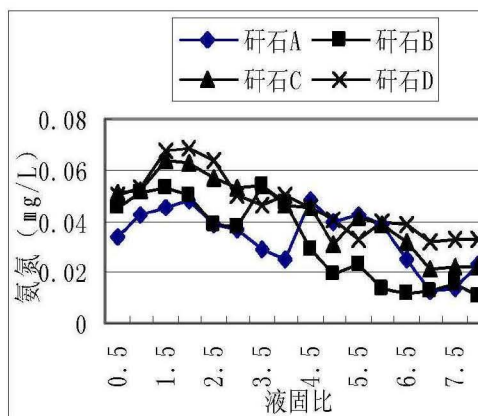


图 3-7 氨氮浓度变化曲线

Fig.3-7 The varying curve of $\text{NH}_3\text{-N}$

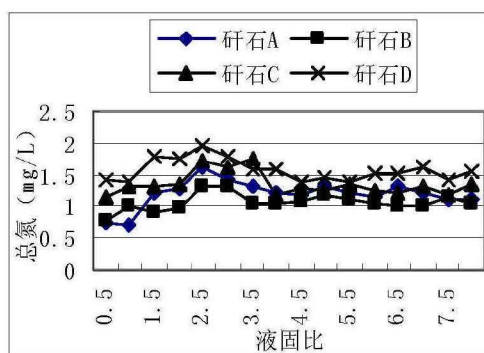


图 3-8 总氮变化曲线

Fig.3-8 The varying curve of N

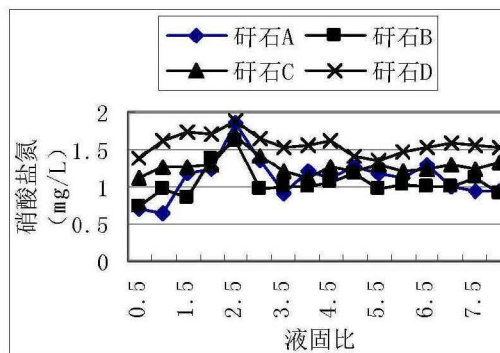


图 3-9 硝酸盐氮变化曲线

Fig.3-9The varying curve of NO_3^- -N

由淋溶试验结果结合各种指标变化曲线图，通过分析得出以下结论：

(1) 从图 3-2 可以看出，随着淋溶液体积的增加，pH 值基本在 8.1-8.6 之间波动，最终基本稳定在 8.4 附近，四种淋溶样都呈略碱性，个别值超出了地下水Ⅲ类水质标准的上限 8.5，但综合看来基本符合地下水Ⅲ类水质标准。

由于矿井水的用途主要是集中式供水水源（矿区生活用水），故选用地下水Ⅲ类水质标准（GB/T 14848-93）^[51]及地表水质量标准（GB3838-2002）的Ⅲ类水质标准。参照国家地下水质量标准（GB/T14848-93）和生活饮用水卫生标准^[52]（GB5749-85），水样的十项指标标准值见表 3-6。

表 3-6 十项水质指标及原水样值

Table 3-6 Water quality standards and original sample results

项目 \ 类别	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类	标准值	平原	焦顶	焦底
pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.5-8.5	5.5-6.5	8.5-9	7.5	7.98	8.18	8.22
DO	≥ 7.5	≥ 6	≥ 5	≥ 3	≥ 2	5	5.7	5.6	5.7
BOD ₅	≤ 3	≤ 3	≤ 4	≤ 6	≤ 10	4	2.1	2.1	2.2
COD	≤ 15	≤ 15	≤ 20	≤ 30	≤ 40	20	15.3201	16.4152	15.4955
高锰酸盐指数	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 3.0	≤ 10	> 10	3.0	0.7625	0.7406	0.7261
氨氮	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.2	≤ 0.5	> 0.5	0.2	0.0271	0.0284	0.0293
总氮	≤ 0.2	≤ 0.5	≤ 1.0	≤ 1.5	≤ 2.0	1.0	1.0628	0.7504	1.0471
硝酸盐氮	≤ 2.0	≤ 5.0	≤ 20	≤ 30	> 30	10	0.9462	0.9667	0.9444
亚硝酸盐氮	≤ 0.001	≤ 0.01	≤ 0.02	≤ 0.1	≤ 0.1	0.02	—	—	—
总磷	≤ 0.02	≤ 0.1	≤ 0.2	≤ 0.3	≤ 0.4	0.2	—	0.0146	0.0272
挥发酚	≤ 0.002	≤ 0.002	≤ 0.005	≤ 0.01	> 0.01	0.002	—	—	—

注：表中 pH 无单位，其它的单位都是（mg/L）；地下水Ⅲ类水质标准主要适用于集中式生活饮用水水源及工、农业用水。地表水Ⅲ类水质标准主要适用于集中式生活饮用水地表水源地二级保护区、鱼虾类越冬场、洄游通道、水产养殖区等渔业水域及游泳区。

(2) 从图 3-3 我们看出, 水样中的溶解氧浓度随着液固比的增加先降低之后平缓下降, 几种粒径的矸石变化比较一致, 小粒径的矸石 D 的溶解氧与其他粒径的矸石的数值相比偏小, 随时间的推移溶解氧过低而达不到Ⅲ类标准的要求, 只能满足Ⅳ类水质标准。

(3) 从图 3-4 我们看出, 随着液固比的不断增加, 水样中的 BOD_5 值从 3.5 左右平滑降至 2.5 左右。4 条曲线变化一致, 矸石 D 的 BOD_5 值稍高, 其变化值范围能够满足地表水Ⅲ类水质标准。

(4) 从图 3-5 我们看出, 4 个水样的 COD 值初始值偏差较大, 但是总体的变化趋势是逐步下降, 并在液固比为 5: 1 时稳定在 20 以下, 矸石 D 的值基本都偏大。4 个淋溶水样初始 COD 值均远超出地表水Ⅲ类水质标准规定的标准值, 随着淋溶的进行也是在液固比为 5: 1 之后减低较平缓, 并完全符合了地表水Ⅲ类标准的要求。

(5) 从图 3-6 中我们能够明显看到, 各个水样的高锰酸盐指数总体变化趋势为初期下降后期稳定, 其中矸石 D 的高锰酸盐指数明显高于其他矸石的值。整个变化过程中都满足地下水Ⅲ类水质标准的要求。

(6) 从图 3-7 中我们能看出, 氨氮的变化过程大体是随着时间推移增到最大值而不断下降的, 当液固比在 1.5: 1-2.5: 1 期间处于最高峰。结束值稳定在 0.04 以下。四个水样均能够达到地下水Ⅲ类水质标准。

(7) 从图 3-8 和 3-9 中我们可以看到, 四种水样中总氮和硝酸盐氮含量大致有相同的变化趋势, 都是先增大再减小分别稳定在较小的数值范围内。但总氮的含量不能满足Ⅲ类水质标准的要求。

综上所述, 对于模拟淋溶试验部分检测出的结果还是比较理想的。虽然有部分指标有超标的现象, 但随着时间的推除了溶解氧和总氮之外都能够达到国家Ⅲ类水质标准的要求。

3.2.4 焦作演马矿煤矸石淋溶试验结果及分析

3.2.4.1 试验结果

试验测试结果见表 3-7 至表 3-10。

表 3-7 矽石 A 淋溶试验分析结果

Tab3-7 The analytical results of leaching experiment of gangues A

水样	液固比	pH	DO	BOD	COD	高锰酸盐指数	氨氮	总氮	硝酸盐氮	总磷	挥发酚
A-1	0.5:1	8.26	6.3	3.6	28.0120	3.7304	0.0521	1.3782	1.2184	0.0557	-
A-2	1.0:1	8.28	5.8	3.5	30.4951	4.0896	0.0451	1.1049	1.3384	0.0506	-
A-3	1.5:1	8.41	5.7	3.4	34.9922	4.2168	0.0399	1.9201	1.2147	0.0602	-
A-4	2.0:1	8.31	5.8	3.2	33.5950	3.5135	0.0521	1.8366	1.5562	0.054	-
A-5	2.5:1	8.53	4.4	3.3	32.0120	1.5046	0.0538	1.7928	1.4897	0.0535	-
A-6	3.0:1	8.22	4.6	3.1	29.2922	1.7507	0.0526	1.3538	1.6318	0.0373	-
A-7	3.5:1	8.14	3.7	2.4	26.0823	2.0093	0.0423	1.0635	1.6868	0.03	-
A-8	4.0:1	8.35	3.7	2.5	28.1520	2.5401	0.0314	1.0490	1.3250	0.0257	-
A-9	4.5:1	8.44	3.7	2.6	25.1515	1.757	0.0401	1.0248	1.4583	0.0296	-
A-10	5.0:1	8.23	3.3	2.4	21.2325	1.2199	0.0507	0.9600	1.2732	0.0237	-
A-11	5.5:1	8.31	3.3	2.2	20.1530	0.7194	0.0399	1.0028	1.1496	0.0315	-
A-12	6.0:1	8.24	2.9	2.3	17.6032	0.6194	0.0241	0.8120	1.0520	0.0354	-
A-13	6.5:1	8.15	2.9	2.2	18.6030	0.6095	0.0259	0.9241	1.1421	0.0257	-
A-14	7.0:1	8.23	3.3	2	16.6933	0.5149	0.0304	0.9957	0.9168	0.0246	-
A-15	7.5:1	8.22	3.2	2.1	17.5801	0.6165	0.0245	0.8392	1.1253	0.014	-
A-16	8.0:1	8.03	3.3	2.1	16.3941	0.5535	0.0294	0.7662	0.9213	0.0146	-

表 3-8 矽石 B 淋溶试验分析结果

Tab. 3-8 The analytical results of leaching experiment of gangues B

水样	液固比	pH	DO	BOD	COD	高锰酸盐指数	氨氮	总氮	硝酸盐氮	总磷	挥发酚
B-1	0.5:1	8.46	6.5	3.3	29.8520	3.5229	0.0720	1.0512	1.2045	0.0568	-
B-2	1.0:1	8.3	6	3	30.1632	3.0884	0.0662	1.5450	1.7195	0.0586	-
B-3	1.5:1	8.38	5.6	2.7	30.9912	2.7491	0.0711	1.6291	1.9909	0.0513	-
B-4	2.0:1	8.2	5.7	2.9	26.4373	2.597	0.0632	1.4011	1.4341	0.0397	-
B-5	2.5:1	8.19	5.4	2.4	25.3232	2.0094	0.0551	1.2269	1.3068	0.0382	-
B-6	3.0:1	8.15	4.5	2.3	25.2533	2.2619	0.0456	1.2194	1.0430	0.0261	-
B-7	3.5:1	8.27	3.6	2.3	24.4632	1.5973	0.0543	1.4371	1.3239	0.0273	-
B-8	4.0:1	8.05	3.5	2.4	27.3612	1.8491	0.0326	1.2490	1.2127	0.0259	-
B-9	4.5:1	8.45	3.5	2.3	19.8720	1.6184	0.0306	1.2181	1.2035	0.0279	-
B-10	5.0:1	8.22	3.3	2	14.3120	1.3168	0.0265	1.1892	1.3732	0.0251	-
B-11	5.5:1	8.17	3.4	2.2	14.1001	1.5914	0.0281	0.9964	1.3014	0.0257	-
B-12	6.0:1	8.07	3	2	15.0563	1.022	0.0248	0.8921	1.5018	0.0224	-
B-13	6.5:1	8.14	3.2	2.1	14.6010	1.1027	0.0207	0.7031	1.1204	0.0196	-
B-14	7.0:1	8.23	3.7	2.2	16.0241	0.7169	0.0218	0.8014	1.0167	0.0123	-
B-15	7.5:1	8.13	3.7	2.2	15.3530	0.822	0.0210	0.6936	0.9755	0.0186	-
B-16	8.0:1	8.06	3.7	2.1	14.9480	0.7847	0.0231	0.7133	0.9494	0.0194	-

表 3-9 矽石 C 淋溶试验分析结果

Tab. 3-9 The analytical results of leaching experiment of gangues C

水样	液固比	pH	DO	BOD	COD	高锰酸盐指数	氨氮	总氮	硝酸盐氮	总磷	挥发酚
C-1	0.5:1	8.41	6.6	3.7	30.0620	3.1577	0.0582	1.1254	1.4235	0.0681	—
C-2	1.0:1	8.54	5.6	3.5	30.8480	3.3119	0.0536	1.3749	1.7752	0.0535	—
C-3	1.5:1	8.42	5.7	2.8	32.2231	4.4572	0.0594	1.6291	1.6333	0.0572	—
C-4	2.0:1	8.47	5.5	2.8	26.6110	2.0816	0.0511	1.5147	1.6614	0.0453	—
C-5	2.5:1	8.45	4.5	2.5	27.0632	1.75	0.0519	1.5173	1.5104	0.0395	—
C-6	3.0:1	8.34	3.7	2.5	26.0182	2.0727	0.0420	1.5090	1.3261	0.0326	—
C-7	3.5:1	8.06	3.5	2.4	30.1720	2.0571	0.0370	1.3806	1.5278	0.0315	—
C-8	4.0:1	8.08	3.6	2.6	22.2920	2.416	0.0373	1.4802	1.2479	0.0275	—
C-9	4.5:1	8.07	3.8	2.6	22.7062	1.6189	0.0318	1.2145	1.3914	0.0345	—
C-10	5.0:1	8.3	3.3	2.3	19.3940	1.9638	0.0357	1.1328	1.3467	0.0296	—
C-11	5.5:1	8.09	3	2.2	21.3541	1.1598	0.0258	0.9031	1.3002	0.0471	—
C-12	6.0:1	8.14	3	2	17.1453	1.0977	0.0216	0.8306	1.4247	0.0429	—
C-13	6.5:1	8.16	3.1	2.1	17.9650	0.8136	0.0205	0.9013	1.2757	0.0179	—
C-14	7.0:1	8.11	2.9	2.1	16.7770	0.8106	0.0271	0.7810	1.2469	0.0354	—
C-15	7.5:1	8.02	2.9	2	16.4531	0.8549	0.0203	0.7106	1.0001	0.014	—
C-16	8.0:1	8.16	3	2	16.6025	0.5138	0.0215	0.7302	0.9549	0.0135	—

表 3-10 矽石 D 淋溶试验分析结果

Tab. 3-10 The analytical results of leaching experiment of gangues D

水样	液固比	pH	DO	BOD	COD	高锰酸盐指数	氨氮	总氮	硝酸盐氮	总磷	挥发酚
D-1	0.5:1	8.48	6.1	3.5	30.5721	4.266	0.0859	1.2042	1.3044	0.0548	—
D-2	1.0:1	8.43	5.5	3.4	36.4323	4.9214	0.0646	1.4626	1.8589	0.0505	—
D-3	1.5:1	8.27	5.3	3.4	38.4960	3.3811	0.0636	1.3821	2.043	0.0471	—
D-4	2.0:1	8.36	4.8	3.6	34.4267	3.2173	0.0509	1.8221	1.7112	0.0468	—
D-5	2.5:1	8.46	4.3	3.2	32.0128	3.6129	0.0674	1.7054	1.7410	0.0471	—
D-6	3.0:1	8.42	3.9	2.7	28.0121	3.1234	0.0608	1.7418	1.6906	0.0625	—
D-7	3.5:1	8.16	3.6	2.8	24.0129	3.1253	0.0553	1.8993	1.8074	0.049	—
D-8	4.0:1	8.04	3.3	2.8	30.1961	3.7135	0.0535	1.6833	1.5793	0.0453	—
D-9	4.5:1	8.27	3.5	2.9	28.3622	3.0345	0.0436	1.5284	1.4035	0.0432	—
D-10	5.0:1	8.15	3.3	2.4	21.9428	2.6137	0.0393	1.2045	1.6108	0.0467	—
D-11	5.5:1	8.15	3	2.5	25.2712	2.8414	0.0364	1.2133	1.4351	0.049	—
D-12	6.0:1	8.04	3.1	2.3	18.6953	1.6769	0.0375	1.1621	1.4797	0.0531	—
D-13	6.5:1	8.07	3	2.4	19.5893	1.5135	0.0235	1.2013	1.2439	0.0568	—
D-14	7.0:1	7.97	2.8	2.5	18.7311	1.288	0.0252	0.9951	1.3473	0.0515	—
D-15	7.5:1	8.08	2.8	2.3	19.1223	0.6114	0.0324	1.0012	1.1651	0.0432	—
D-16	8.0:1	8	2.7	2.4	19.0302	0.7316	0.0309	0.8012	1.2548	0.0425	—

3.2.4.2 试验分析

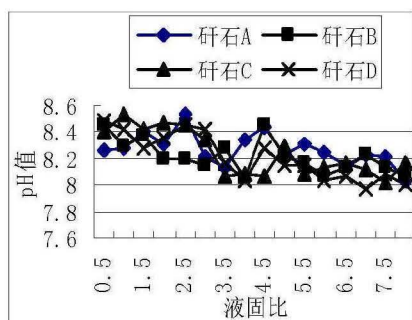


图 3-10 pH 值变化曲线

Fig.3-10 The varying curve of pH

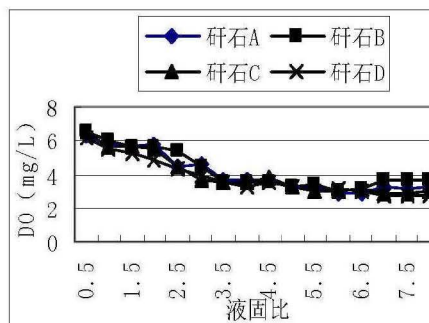


图 3-11 DO 变化曲线

Fig.3-11 The varying curve of DO

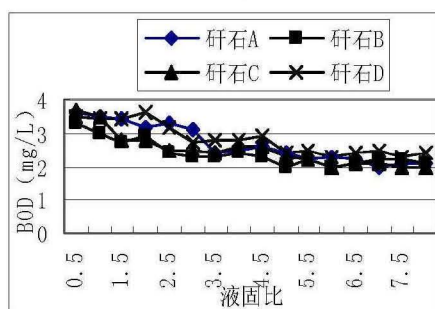


图 3-12 BOD₅ 变化曲线

Fig.3-12 The varying curve of BOD₅

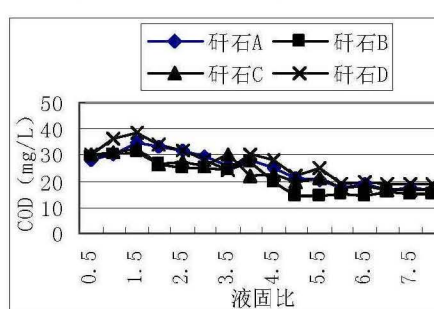


图 3-13 COD 变化曲线

Fig.3-13 The varying curve of COD

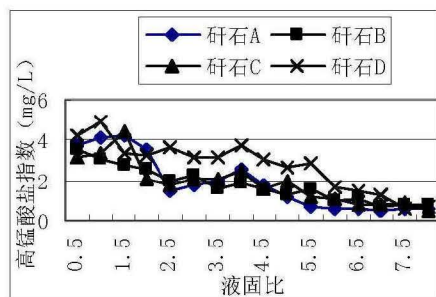


图 3-14 高锰酸盐指数变化曲线

Fig.3-14 The varying curve of MnO_4^{2-}

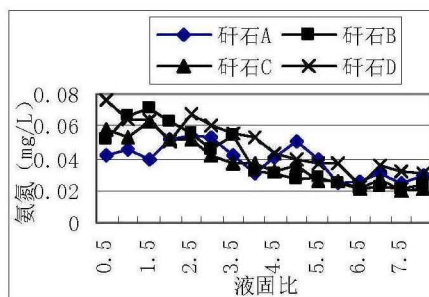


图 3-15 氨氮浓度变化曲线

Fig.3-15 The varying curve of NH_3-N

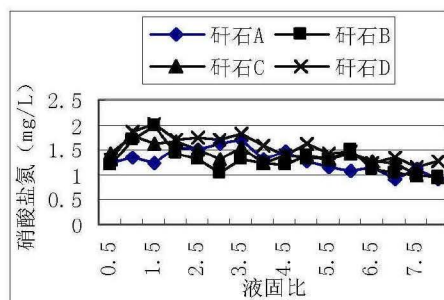


图 3-16 硝酸盐氮变化曲线

Fig.3-16 The varying curve of NO_3^-N

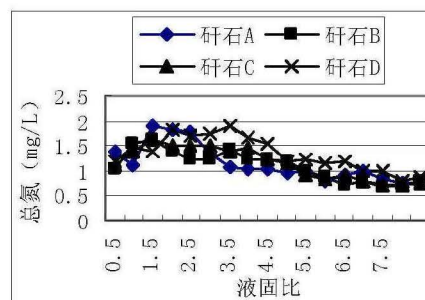


图 3-17 总氮变化曲线

Fig.3-17 The varying curve of N

由淋溶试验结果结合几种指标变化曲线图，通过分析得出以下结论：

(1) 从图 3-10 可以看出，随着淋溶液体积的增加，pH 值有一个由高到低的微弱降低趋势，整体上看基本在 8.0-8.5 之间，最终基本稳定在 8.0-8.2 之间。四种淋溶样都呈略碱性，个别值超出了地下水Ⅲ类水质标准的上限 8.5，但综合看来基本符合地下水Ⅲ类水质标准。

(2) 从图 3-11 我们看出，水样中的溶解氧变化随着液固比的增加先降低之后基本持平，几种粒径的矸石变化一致，随时间的推移溶解氧过低而达不到Ⅲ类水质标准的要求，只能满足Ⅳ类水质标准。

(3) 随着液固比的不断增加，水样中的 BOD_5 值从 3.5 左右平滑降至 2.0 左右。4 条曲线变化一致，矸石 D 的 BOD_5 值稍高，其变化范围满足地表水Ⅲ类水质标准。

(4) 从图 3-13 中可以看到，4 个水样的 COD 值初始值偏差较大，但是总体的变化趋势是逐步下降，并在液固比为 5.5:1 时稳定在 20 以下，矸石 D 的值都基本偏大。4 个淋溶水样初始 COD 值均远超过规定的标准值，随着淋溶的进行也是在液固比为 5:1 之后减低较明显，并完全符合了地表水Ⅲ类水质标准的要求。

(5) 从图 3-14 中我们能够明显看到，各个水样的高锰酸盐指数总体变化趋势为初期下降后期稳定，其中矸石 D 的高锰酸盐指数高于其他矸石的值。整个变化过程中前期处于超标状态，随着淋溶的不断进行，后期变化较为稳定且已经可以满足地下水Ⅲ类水质标准的要求。

(6) 从图 3-15 到图 3-17 中我们可以看到，四种水样中氨氮、总氮和硝酸盐氮含量大致有相同的由大逐渐变小的较为稳定的变化趋势，最后稳定在较小的数值范围内。除总氮以外都在Ⅲ类水质标准的要求的范围内。

上述对每个图表数据的分析可得出，虽有部分指标有超标的现象，但随着时间的推移除了溶解氧和总氮之外都能够达到国家Ⅲ类水质标准的要求。特别是，焦煤演马矿和平煤十二矿煤矸石填充后对地下水的常规有机污染表现惊人一致。

3.3 浸泡试验

3.3.1 试验设计

对煤矸石-水的反应体系而言，有害元素离开赋存它们的岩石进入溶液中主要

的动力学过程有^[53]：1) 反应物通过孔隙向煤矸石中扩散；2) 在扩散途中，溶解氧与相遇到的矿物在其表面上发生氧化还原反应，导致矿物分解；3) 溶解下来的微量有害元素向溶液中扩散；4) 在离开固相之前，其中的一部分有害元素会被样品基质吸附。在这样一个复杂的过程中，每一个步骤都有可能影响到溶液中有害元素的量，观察到的现象可以看作是这些过程综合作用的一个结果。由此本文设计了以下矸石浸泡试验。

矸石浸溶试验：根据国家固体废物浸出毒性浸出方法（GB5086-1997），本次试验的固液比采用 1：10。分别称取 500g 煤矸石 A 和 D 样品，置于大容量塑料桶中，加矿井水 5000ml。每隔 6h 搅拌一次，记录时间，至规定的浸泡时间及时取样分析。取样前 1h 再次搅拌，静置澄清后取上清液，将上清液用定量滤纸过滤，所得滤液即为待测溶液^[54]，每次取样 250ml。考虑到动态淋溶初期元素溶出量较大，浸泡初期取样时间段设计为 0.5d、1d、2d、3d，浸泡中期取样时间设计为 5d、7d、9d、14d，最后为验证浸溶液内的溶出物的浓度在浸泡较长时间后是否趋于一个稳定值，增加 17d、21d 这个时间段。即取样时间段分别为 0.5d、1d、2d、3d、5d、7d、9d、14d、17d、21d，对所取的水样主要分析：pH、DO、BOD₅、COD、高锰酸盐指数、氨氮、总氮、硝酸盐氮、总磷、挥发酚等 10 项指标。

3.3.2 平煤十二矿煤矸石浸泡试验结果及分析

3.3.2.1 试验结果

试验测试结果见表 3-11～表 3-12。

表 3-11 样品 A 浸泡试验测定结果

Tab. 3-11 The analytical results of soaking experiment of sample A

变量 时间	pH	DO	BOD	COD	高锰酸盐 指数	氨氮	总氮	硝酸盐 氮	总磷	挥发 酚
0.5d	8.4	4.2	2	15.2879	0.7059	0.0366	0.9235	0.9451	0.0204	—
1d	8.37	5	2.1	19.3328	0.9458	0.0368	1.3043	0.9209	0.0389	—
2d	8.42	4.2	1.9	20.3111	0.8483	0.0459	1.0791	1.2012	0.0368	—
3d	8.41	3.7	2.2	17.4222	1.0268	0.0531	1.5106	1.1706	0.0298	—
5d	8.4	3.7	2.5	19.2001	0.8392	0.0684	1.2658	1.3632	0.0317	—
7d	8.44	3.6	2.4	16.0891	1.1572	0.0573	1.5563	1.2214	0.0392	—
9d	8.46	3.5	2.6	26.9778	1.3942	0.0610	1.1220	1.1935	0.0268	—
14d	8.43	3.3	2.9	23.6889	1.2615	0.0746	0.9463	0.9580	0.0243	—
17d	8.39	3.2	2.7	23.9778	1.3037	0.0607	1.0627	0.8061	0.0257	—
21d	8.41	3.2	2.7	24.1234	1.2711	0.0591	1.1049	0.8834	0.025	—

表 3-12 样品 D 浸泡试验测定结果

Tab. 3-12 The analytical results of soaking experiment of sample D

变量 时间	pH	DO	BOD	COD	高锰酸盐 指数	氨氮	总氮	硝酸盐 氮	总磷	挥发 酚
0.5d	8.42	3.9	2.1	13.0885	0.8281	0.0437	0.9191	0.8427	0.0256	—
1d	8.44	4.2	2	17.1942	1.4587	0.0448	1.2876	1.063	0.0268	—
2d	8.39	3.9	2.4	18.4000	1.2459	0.0547	1.6360	1.344	0.0351	—
3d	8.46	3.6	2.4	19.6444	1.1739	0.0599	1.5203	1.1624	0.0498	—
5d	8.47	3.4	2.4	24.0889	1.5922	0.0522	1.5190	1.4795	0.0501	—
7d	8.45	3.3	2.7	23.2016	1.6534	0.0731	1.6338	1.3934	0.0462	—
9d	8.43	3.2	2.6	27.4218	1.7235	0.0622	1.2116	1.1037	0.0453	—
14d	8.42	3.1	3	29.4222	1.5266	0.0613	1.4249	1.0797	0.034	—
17d	8.46	2.9	2.6	28.0900	1.4539	0.0640	0.9951	0.9487	0.0264	—
21d	8.43	2.8	2.8	25.4252	1.3449	0.0566	0.9816	0.9128	—	—

3.3.2.2 试验分析

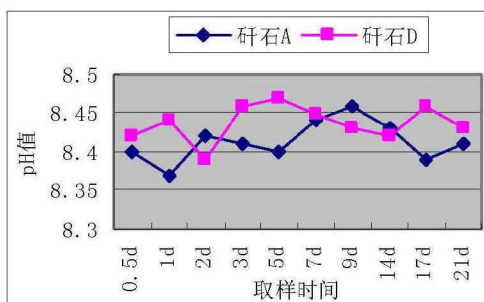


图 3-18 pH 值变化曲线

Fig.3-18 The varying curve of pH

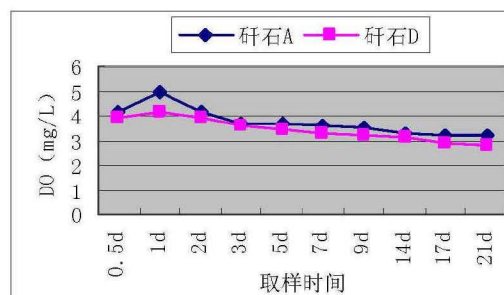


图 3-19 DO 变化曲线

Fig.3-19 The varying curve of DO

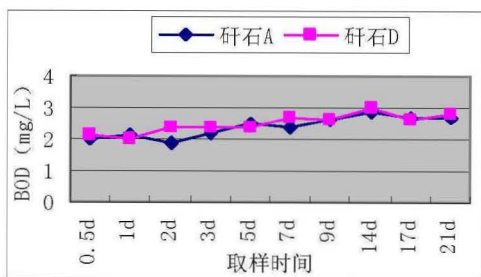


图 3-20 BOD₅ 变化曲线

Fig.3-20 The varying curve of BOD₅

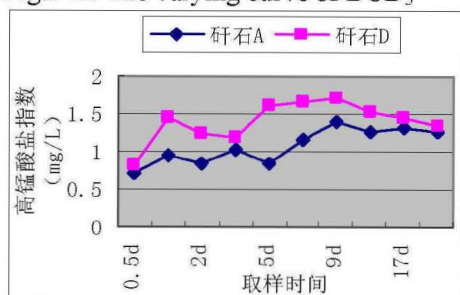


图 3-22 高锰酸盐指数变化曲线

Fig.3-22 The varying curve of MnO_4^{2-}

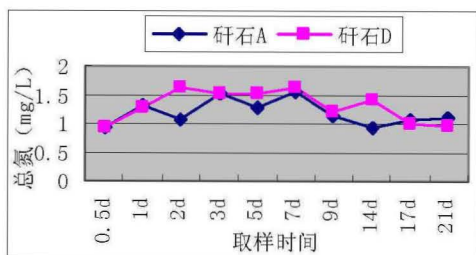


图 3-24 总氮变化曲线

Fig.3-24 The varying curve of N

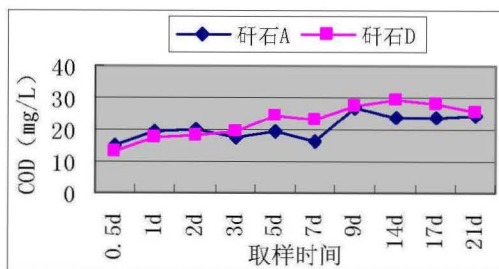


图 3-21 COD 变化曲线

Fig.3-21 The varying curve of COD

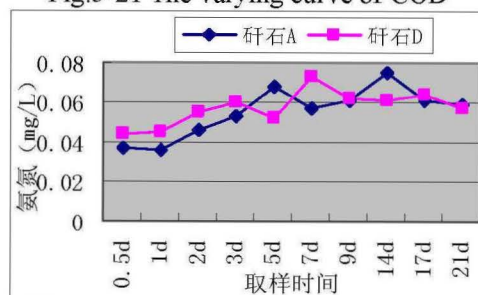


图 3-23 氨氮浓度变化曲线

Fig.3-23 The varying curve of NH_3-N

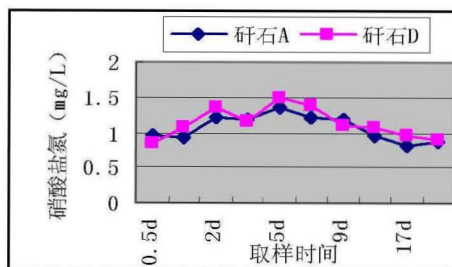


图 3-25 硝酸盐氮变化曲线

Fig.3-25 The varying curve of NO_3^-N

分析浸泡试验结果及图 3-18~图 3-25 可以得到以下结论:

(1) 随着浸泡时间的延长, pH 值的变化的规律性不是很明显, 基本上都是在 8.35~8.5 之间波动。浸泡液呈碱性, 没有超过地下水 III 类水质标准的范围。

(2) 浸泡样的溶解氧值在前 2 天较高, 之后开始呈现逐渐稳步降低的趋势, 最后稳定在 3 左右; 两种粒径溶解氧值变化的一致性较高, 粒径小的矽石 D 的溶解氧低于矽石 A, 与地表水水质标准比较可知, 在浸泡条件下溶解氧含量较低, 达不到 III 类水质标准。

(3) 尽管随着时间增加 BOD₅ 含量略微有所波动, 但基本上是一个逐渐升高的过程, 矽石 D 的值也比矽石 A 的值略高。17~21 天时基本稳定于一个较高的水平, 对照地表水水质标准可知, BOD₅ 这项指标基本可以达到 I 类水质标准。

(4) 化学需氧量随浸泡时间延长而明显增大, 这与 BOD₅ 含量变化是一致的,

在第 7 天以后化学需氧量开始明显升高，最后稳定在 25mg/L 左右。根据地表水水质标准可知，COD 的值超过地表水Ⅲ类水质标准。

(5) 从高锰酸盐指数图表可以明显看出粒径小的矸石 D 的高锰酸盐指数大大高于矸石 A 的值，且随浸泡期的延长变化趋势显著升高，到 9 天以后基本稳定于 1.3mg/L 左右。跟地下水水质标准比较，高锰酸盐指数基本达到地下水Ⅲ类水质标准。

(6) 浸泡液的氨氮含量也随时间的推移呈升高趋势，前 3 天粒径 D 的氨氮含量都比粒径 A 高，之后两种粒径矸石的氨氮含量交替增高，9 天之后基本稳定在 0.06mg/L 左右。氨氮含量满足地表水Ⅲ类水质标准。

(7) 图表显示两种矸石的总氮含量变化过程呈现出先升高后稳定之后又有略微降低再稳定的变化趋势，最后稳定在 1mg/L 附近。比较标准可知总氮含量基本上超出Ⅲ类水质标准。

(8) 硝酸盐氮的变化趋势和总氮基本一致，最后稳定在 0.9mg/L 左右。满足地下水Ⅲ类标准。

上述对每个图表数据的分析可得出，随着时间的推除了溶解氧、COD 和总氮之外都能够达到国家Ⅲ类水质标准的要求，而且小粒径的矸石 D 比大粒径的矸石 A 样析出较多的污染物。

3.3.3 焦作演马矿煤矸石浸泡试验结果及分析

3.3.3.1 试验结果

试验测试结果见表 3-13、表 3-14。

表 3-13 矸石 A 浸泡试验测定结果

Tab. 3-13 The analytical results of soaking experiment of sample A

变量 时间	pH	DO	BOD	COD	高锰酸 盐指数	氨氮	总氮	硝酸盐 氮	总磷	挥发 酚
0.5d	8.27	5.6	2.1	13.4208	0.7649	0.0230	1.0398	0.9235	0.0253	—
1d	8.22	4.2	2.1	15.4538	0.9371	0.0341	0.9019	1.3037	0.0329	—
2d	8.36	3.5	2	18.4232	1.3279	0.0478	0.9975	1.2068	0.0397	—
3d	8.3	3.3	2.2	24.2081	1.1429	0.0413	1.2603	1.0959	0.0436	—
5d	8.21	3.2	2.3	26.6214	1.2946	0.0591	1.3502	1.1185	0.0348	—
7d	8.2	3.2	2.4	29.4546	1.1417	0.0526	1.4441	1.1707	0.0456	—
9d	8.4	3.1	2.2	23.1044	1.7525	0.0544	1.2755	1.3015	0.056	—
14d	8.33	3	2.6	19.3102	1.0249	0.0468	1.3364	1.6836	0.0596	—
17d	8.37	3	2.9	19.0004	1.1284	0.0597	1.2327	1.7601	0.0624	—
21d	8.32	2.9	2.7	18.8046	0.7814	0.0689	1.4844	1.7434	0.061	—

表 3-14 样品 D 浸泡试验测定结果

Tab. 3-14 The analytical results of soaking experiment of sample D

变量 时间	pH	DO	BOD	COD	高锰酸 盐指数	氨氮	总氮	硝酸盐 氮	总磷	挥发 酚
0.5d	8.13	5.3	2.2	15.4152	0.5248	0.0351	1.4374	1.3119	0.0322	—
1d	8.19	4.3	2.2	20.4536	0.7729	0.0377	1.5024	1.4003	0.0305	—
2d	8.31	3.5	2.1	22.4102	1.5481	0.0428	1.3087	1.2006	0.0446	—
3d	8.39	3.1	2.2	23.7554	1.6202	0.0532	1.4470	1.1198	0.0439	—
5d	8.38	3.2	2.4	26.1044	2.1817	0.0547	1.3986	1.1254	0.0475	—
7d	8.25	3.1	2.5	30.7328	2.3582	0.0691	1.6571	1.4822	0.046	—
9d	8.41	2.9	2.7	27.6737	2.4114	0.0661	1.7425	1.6069	0.0662	—
14d	8.3	2.9	2.6	25.2576	1.9102	0.0622	1.5022	1.8951	0.0648	—
17d	8.31	2.8	2.8	21.4578	1.654	0.0739	1.4650	1.8664	0.0592	—
21d	8.35	2.8	2.8	22.0386	1.2051	0.0736	1.8896	1.9236	0.0627	—

3.3.3.2 试验分析

试验测试结果制成图 3-26~图 3-33。

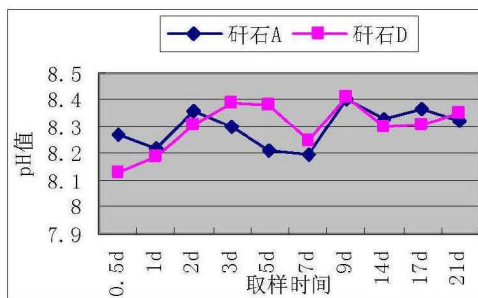


图 3-26 pH 值变化曲线

Fig.3-26 The varying curve of pH

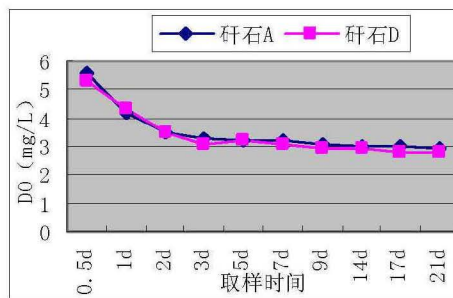


图 3-27 DO 变化曲线

Fig.3-27 The varying curve of DO

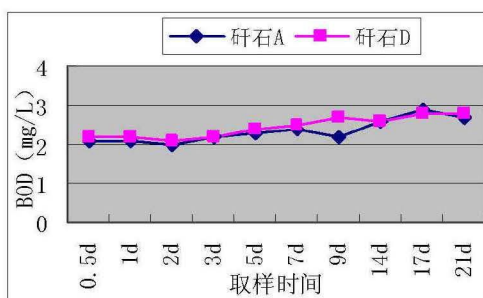


图 3-28BOD₅ 变化曲线

Fig.3-28 The varying curve of BOD₅

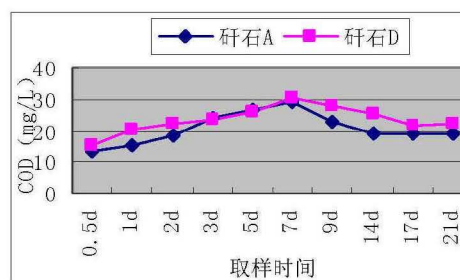


图 3-29COD 变化曲线

Fig.3-29 The varying curve of COD

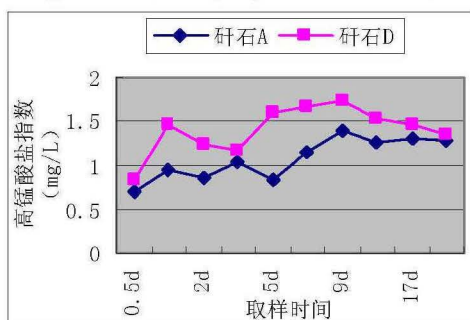


图 3-30 高锰酸盐指数变化曲线

Fig.3-30The varying curve of MnO_4^{2-}

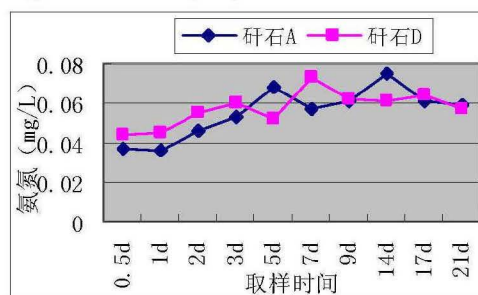


图 3-31 氨氮浓度变化曲线

Fig.3-31The varying curve of NH_3-N

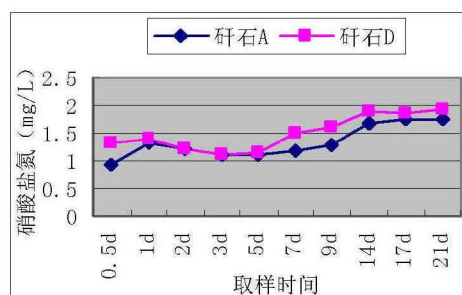


图 3-32 硝酸盐氮变化曲线

Fig.3-32The varying curve of NO_3^-N

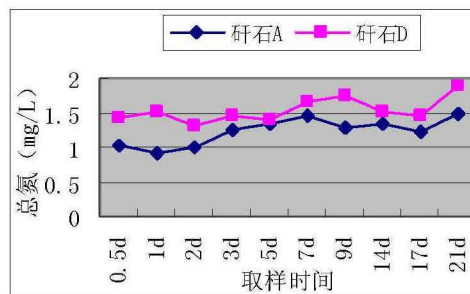


图 3-33 总氮变化曲线

Fig.3-33 The varying curve of N

分析演马矿煤矽石的浸泡试验结果及图 3-26~图 3-33 可以得到以下结论:

(1) 浸泡液中 pH 值随时间在 8.1-8.4 之间波动。最终稳定在 8.3 附近。基本符合国家地下水Ⅲ类水质标准。

(2) 两个水样的溶解氧在浸泡的过程中的变化非常一致,开始时迅速下降并在第 3 天后下降缓慢,最终稳定在 3 附近。但因数值过低而未能达到国家地表水Ⅲ类水质标准。

(3) 水样中 BOD₅ 含量随着时间推移而缓慢上升,最后稳定,矽石 D 略微大于矽石 A 值,完全达到地表水Ⅲ类标准的要求。

(4) 两个水样的 COD 变化情况基本相同, 开始逐渐增大, 在第 7 天时达到最大值并超过Ⅲ类水质标准, 此后逐渐减小, 最后稳定在 20 左右; 矸石 D 的值较大, 超过了Ⅲ类水质标准值。

(5) 浸泡液中高锰酸盐指数波动起伏较大, 变化趋势也很明显。随时间变化呈现先增大后稳定再渐渐减小的趋势, 矸石 D 明显比矸石 A 含量高, 低于地下水Ⅲ类标准的要求。

(6) 浸泡液中氨氮、硝酸盐氮和总氮的含量变化规律基本上是一致的, 都随时间的推移稳步地缓慢升高, 后期过程中总氮超过Ⅲ类水质标准, 且仍然有继续升高的趋势。

综上所述, 焦作演马矿的浸泡试验结果表明, 溶解氧、总氮仍然是超标的主要指标, 随着浸泡时间的推移, 除 pH 值和溶解氧外浓度都有变大的趋势, 最后趋于稳定。

3.4 室内模拟试验结果分析

3.4.1 有机污染综合指标影响分析

本文对煤矸石井下填充过程模拟试验中的淋溶浸泡样同时检测了有机污染综合指标 BOD_5 、COD 和高锰酸盐指数。

生物化学需氧量(Biochemical Oxygen Demand): 是指在规定的有氧条件下, 水中有机物和无机物在微生物的氧化作用下所消耗的溶解氧(以质量浓度表示)。有机物的生物氧化过程是一个缓慢的过程, 对于多数有机物来说, 经过 20 天的生物氧化大约完成总量的 95%-99%。各国统一规定生物氧化时间为 5 天, 这时生物氧化大约完成总量的 70%-80%, 规定 5 天时间 20℃测定的生物化学需氧量叫五日生化需氧量, 英文简称 BOD_5 。生化需氧量基本上能反映出有机物进入水体后, 在一般情况下氧化分解所消耗的氧量, 即反映了能被微生物氧化降解的有机物的量, 所以比较符合水体中的实际情况。缺点是完成全部监测分析需要 5 天时间, 对于指导生产实践, 显得不够迅速及时, 并且当废水的毒性太强时, 微生物的氧化分解作用就会受到抑制, 从而影响测定结果, 有时甚至无法进行测定。

化学需氧量(Chemical Oxygen Demand): 是指在一定的条件下, 经重铬酸钾氧化处理时, 水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量

浓度。有时为了有别于后面将提到的高锰酸钾耗氧量，又称其为重铬酸钾耗氧量或铬法 COD (简写 COD_{Cr})。化学需氧量几乎可以表示出水中有机物全部氧化所需要的氧量。它的测定不受废水水质成份的限制，而且在 2~3 小时内即可完成。缺点是不能反映出其中被微生物氧化分解的有机物所消耗的氧量。

高锰酸盐指数是反映水体中有机及无机可氧化物质污染的常用指标。定义为：在一定的条件下，用高锰酸钾氧化水样中的某些有机及无机还原性物质，由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量。高锰酸盐指数优点是测定的时间最短，缺点是在一般的测定条件下只能氧化掉部分有机物，这是由于高锰酸钾的氧化能力弱于重铬酸钾的氧化能力。并且也不能表示出被微生物氧化降解的有机物的数量。

其中 COD 的氧化剂重铬酸钾的氧化能力最强，在氧化还原性物质时没有选择性，所有能被氧化的物质全部都作为 COD 被检出，如易被生物降解的葡萄糖和生物活性近乎惰性的木质素都能被测出。所以，有时在规定条件下测定的 COD 几乎没有表示出真正的氧需求量；氧化能力次强的是高锰酸盐指数的氧化剂高锰酸钾，但由于时间和温度条件所限，只能有选择地测定出一些易氧化的物质；BOD 测定的虽也是水体中的还原性物质，但过程是一个完全的仿生物自然氧化过程，涉及诸多因素，反应较为复杂，所得测定值没高锰酸盐和 COD 真实可靠。

生化需氧量、化学需氧量、高锰酸盐指数三者的测定都是利用氧化有机物质的原理，前者是利用微生物的作用，后两者是利用化学物质的作用。如果水中各种有机物的相对组成没有变化，则三者之间应有一定的比例关系^[55-57]，一般说， $\text{COD}_{\text{Cr}} > \text{第一阶段 BOD} > \text{高锰酸盐指数}$ 。

水中的有机污染物，有些是可被微生物降解的，有些则是不易为微生物降解的。资料显示可将 $\text{BOD}_5 / \text{COD}_{\text{Cr}}$ 的比值作为可否生物降解的标准值。比值大于 0.58 为完全可生物降解水，比值为 0.45~0.58 视为生物降解性良好水，比值为 0.30~0.45 视为可生物降解水，而比值小于 0.30 为难生物降解水。根据此计算方法，本次试验中的水质为难生物降解水（见表 3-15）。

表 3-15 可生物降解的标准值

Tab. 3-15 Bio-degradable standard values

水样	比值	水样	比值	水样	比值	水样	比值
pLA-1	0.122703	pLB-1	0.164291	pLC-1	0.158028	pLD-1	0.12037
pLA-2	0.128849	pLB-2	0.14206	pLC-2	0.179862	pLD-2	0.121121
pLA-3	0.127899	pLB-3	0.144047	pLC-3	0.12684	pLD-3	0.116484
pLA-4	0.108687	pLB-4	0.120016	pLC-4	0.128671	pLD-4	0.120918
pLA-5	0.087177	pLB-5	0.111333	pLC-5	0.09507	pLD-5	0.117169
pLA-6	0.091478	pLB-6	0.121601	pLC-6	0.095284	pLD-6	0.112972
pLA-7	0.094124	pLB-7	0.122294	pLC-7	0.094124	pLD-7	0.117826
pLA-8	0.129768	pLB-8	0.131017	pLC-8	0.110846	pLD-8	0.12237
pLA-9	0.128862	pLB-9	0.141361	pLC-9	0.134328	pLD-9	0.123371
pLA-10	0.144132	pLB-10	0.141224	pLC-10	0.144323	pLD-10	0.136381
pLA-11	0.147355	pLB-11	0.137755	pLC-11	0.141361	pLD-11	0.1369
pLA-12	0.147823	pLB-12	0.153718	pLC-12	0.157227	pLD-12	0.145049
pLA-13	0.142534	pLB-13	0.153409	pLC-13	0.164474	pLD-13	0.135906
pLA-14	0.132489	pLB-14	0.168233	pLC-14	0.129765	pLD-14	0.140244
pLA-15	0.149716	pLB-15	0.184932	pLC-15	0.161139	pLD-15	0.129778
pLA-16	0.150816	pLB-16	0.192385	pLC-16	0.148767	pLD-16	0.14268
JLA-1	0.128516	JLB-1	0.102497	JLC-1	0.105527	JLD-1	0.090739
JLA-2	0.114773	JLB-2	0.099459	JLC-2	0.11346	JLD-2	0.093325
JLA-3	0.097165	JLB-3	0.087121	JLC-3	0.086894	JLD-3	0.088321
JLA-4	0.095252	JLB-4	0.109694	JLC-4	0.10522	JLD-4	0.104572
JLA-5	0.103086	JLB-5	0.094775	JLC-5	0.094297	JLD-5	0.110299
JLA-6	0.105831	JLB-6	0.091077	JLC-6	0.096087	JLD-6	0.096387
JLA-7	0.092017	JLB-7	0.094019	JLC-7	0.079544	JLD-7	0.116608
JLA-8	0.088804	JLB-8	0.087715	JLC-8	0.116634	JLD-8	0.092728
JLA-9	0.103374	JLB-9	0.115741	JLC-9	0.114507	JLD-9	0.102249
JLA-10	0.113034	JLB-10	0.139743	JLC-10	0.118593	JLD-10	0.109379
JLA-11	0.109165	JLB-11	0.156028	JLC-11	0.103025	JLD-11	0.123327
JLA-12	0.13066	JLB-12	0.132835	JLC-12	0.116652	JLD-12	0.123026
JLA-13	0.11826	JLB-13	0.143826	JLC-13	0.116894	JLD-13	0.122516
JLA-14	0.119811	JLB-14	0.137294	JLC-14	0.125171	JLD-14	0.133467
JLA-15	0.119454	JLB-15	0.143294	JLC-15	0.121558	JLD-15	0.120279
JLA-16	0.128096	JLB-16	0.140487	JLC-16	0.120467	JLD-16	0.126115
PJA-1	0.130823	PJD-1	0.160446	JJD-1	0.156474	JJD-1	0.142716
PJA-2	0.108624	PJD-2	0.116318	JJD-2	0.135889	JJD-2	0.107561
PJA-3	0.093545	PJD-3	0.130435	JJD-3	0.108559	JJD-3	0.093707
PJA-4	0.126276	PJD-4	0.122172	JJD-4	0.090879	JJD-4	0.092611
PJA-5	0.130208	PJD-5	0.099631	JJD-5	0.086397	JJD-5	0.091939
PJA-6	0.149171	PJD-6	0.116379	JJD-6	0.081481	JJD-6	0.081346
PJA-7	0.096376	PJD-7	0.094814	JJD-7	0.09522	JJD-7	0.097566
PJA-8	0.12242	PJD-8	0.101964	JJD-8	0.134644	JJD-8	0.102939
PJA-9	0.112604	PJD-9	0.092563	JJD-9	0.152628	JJD-9	0.130489
PJA-10	0.111925	PJD-10	0.110127	JJD-10	0.143582	JJD-10	0.12705

注：pL—平顶山淋溶样；JL—焦作淋溶样；PJ—平顶山浸泡样；JJ—焦作浸泡样。

3.4.2 营养盐类指标影响分析

为了确定煤矸石井下填充对地下水有机污染的污染源, 对三氮的含量进行了检测。氮化合物尤其是三氮的污染和治理已成为研究的热点问题^[58]。地下水环境中, 主要的氮化合物为离子态的氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、亚硝酸盐氮($\text{NO}_2^-\text{-N}$)、硝酸盐氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$), 即常称为的“三氮”。天然条件下浅层地下水的三氮主要来源于大气降水和土壤水, 其存在形式以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为主体, 浓度可达数 mg/L。

近几十年随着工农业生产的不断发展使得农村、城市的地下水都存在三氮的污染, 浅层地下水逐渐成为大陆氮元素的贮存库。其中主要的三氮污染物是 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 其浓度正在逐年增高, 地下水中, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量总是小于 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的最高浓度, 但由于 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的环境毒性大, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的存在常被视为重要的氮污染标志。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的危害程度位于第二位^[59]。含水层对氮的自净力极为有限, 且氮污染地下水具有后遗效应, 使得氮污染地下水的环境危害重大。“硝酸盐和亚硝酸盐中毒”研究开始于上世纪 70 年代, 硝酸盐和亚硝酸盐能在各种含氮有机化合物作用下, 形成稳定的、致癌和致突变性的 N-亚硝基胺和亚硝基酰胺的各种 N-亚硝基族化合物。三氮对人体的危害逐渐受到人们的重视, 亚硝酸根离子进入人体后可以引起高铁血红蛋白症或婴儿蓝血症, 尤其是对 4 个月以内的婴儿、孕期妇女、年老和体弱的敏感人群易造成很大危害。

三氮转化过程包括氨化作用、硝化作用、反硝化作用, 其中主要是硝化作用过程, 包括 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 在三氮转化过程中, 细菌起着重要的作用, 地下水中三氮之间的迁移循环转化过程的定性研究较成熟(图 3-34)。 NH_4^+ 进入包气带, 经粘土矿物的固定、生物固定、氨挥发、淋滤、土壤颗粒的吸附等作用后, 其余部分在微生物作用下发生硝化作用转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$; 硝化作用过程需消耗氧气和碱度, pH 值的降低以及氧气的减少, 会减缓硝化作用的进行; $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 不稳定, 易于变化, 最终进入地下水的形式主要是 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。许多实验和现场研究表明, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进入土壤后, 在包气带土层的浅表层被迅速吸附而减少。在不同土壤剖面上 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的起始浓度随土壤剖面深度的增加而下降, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 在地下水含量迅速增加, 形成浅层地下水的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 污染。由于土层的净化作用, 三氮浓度有明显降低, 据此可以断定, 本次试验中的研究区范围内三氮污染并不严重, 虽然相比较来看, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量最高达到了 2.043mg/L, 但是没有超标, 而 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 检出值几乎为 0, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 有检出, 但含量很少, 因此三氮不是煤矸石井

下填充的有机污染源。

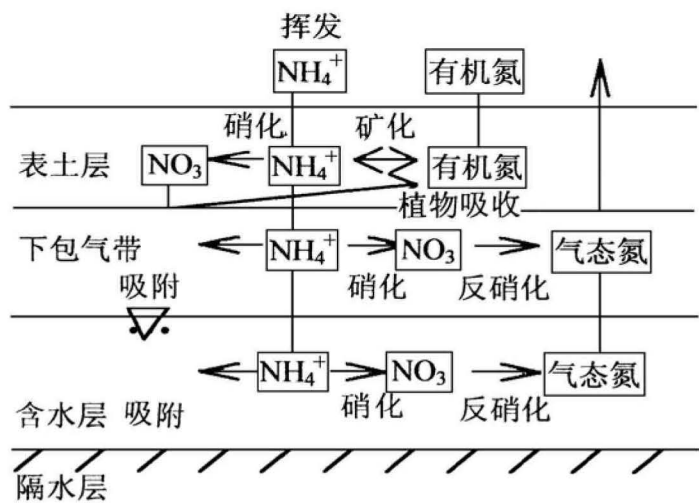


图3-34 地下水中氮循环转化示意图

Fig.3-34 Circle process of nitrogen in groundwater

3.4.3 样品粒径影响分析

通过研究表明，两地煤矸石的不同粒径对有机污染元素的溶出浓度也有一定的影响。从理论上说，煤矸石的粒径越小，与淋溶液的接触面积越大，微量元素的溶出量也越大。动态淋溶与静态浸泡试验表明，较小的粒径有利于微量元素的析出。如矸石样品D的 BOD_5 、COD 值、高锰酸盐指数、氨氮、总氮、硝酸盐氮、总磷指标中溶出量相对较大。不同粒径溶液的 pH 变化规律则不是很明显，但从总体情况看，无论是一次溶出量，还是累计溶出总量，中等粒径的矸石样B都相对较小。这也与曾经做过的无机指标的影响分析结论基本一致。

整体上看无论是浸泡试验还是淋溶试验中，两地的煤矸石都是小粒径的矸石D有较大的溶出值，而溶出量最小的是矸石B。

通过试验分析我们可以认识到，矿井填充的煤矸石粒径不能太小，最好采用中度粒径（矸石样B），可以在没有采取控制措施的情况下，降低填充对地下水带来的污染程度。

3.4.4 确定影响分析因子指标

综合分析浸泡和淋溶试验情况，煤矸石填充采空区对地下水环境的最主要污染因子是 DO 和总氮，可见两种试验的结果具有一致性。对于浸出水样的指标值除

DO 外都随时间增加而增加，淋出水样则相反，只有水样的 pH 值变化波动。对比两地煤矸石的分析数据，有较为一致的溶出效果，将两种试验方法的分析结果进行比较，淋出水样的各项指标值总体上比浸出水样的都要高，说明动态试验溶出量较大，其影响占主导地位。因此，通过对动态淋溶试验的结果进行分析，就可以较好地了解煤矸石填充矿井对地下水环境的影响。

在大量煤矸石填充到采空区后，淋溶出的污染物总量比较大的。因此在淋溶水渗透、漫流的地方，接纳淋溶水的水体和附近地下水，要注意污染物质可能产生的影响，要对主要污染物质，尤其是对浓度随浸泡时间延长而增大元素的溶出过程及迁移变化规律作进一步研究，了解可能污染的范围和污染程度，采取防治对策。

4 多环芳烃及多氯联苯的国内外研究现状

人们对有毒污染物的认识经历了一个漫长的过程，这与生产和科学技术发展水平密不可分。早期制定的控制项目大多是生产量大的或浓度大的和毒性强的污染物，有机污染物则以综合指标（ BOD_5 、 COD ）来反映。随着生产和科学技术的发展，人们对环境问题的认识逐步深化，越来越认识到只靠这些综合指标，不足以说明环境问题的严重性，更不能客观地反映环境质量的状况。许多痕量有机污染物对综合指标的贡献极小，但是危害却很大，有潜在的生态和健康威胁。例如大多数致癌物属于有机物，在环境中含量很少，但是对人体的危害却很大。由于有毒污染物为数众多，不可能对每一种污染物都实行严格控制，只能针对性地从中选出那些带有全局性的、广泛存在于环境中的毒性效应强、对人体健康和生态环境构成潜在威胁的有毒化学污染物（简称为优先控制污染物）予以控制。比较各国公布的优先控制物名单，发现它们具有以下共同特点：难降解，在环境中有一定的残留水平，具有生物积累性、三致（致癌、致畸、致突变）作用或毒性。本章主要针对优先控制污染物多环芳烃类和多氯联苯类物质进行研究。

4.1 多环芳烃

早在 1892 年有人发现从事煤焦油和沥青作业的工人多患皮肤癌。1915 年日本人山极和石川就注意到在动物身上长期涂抹煤焦油可能引起癌状肿瘤，从而促进了人们对煤焦油中致癌物的研究，并分离出 B[a]P 这种致癌性多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 简称为 PAHs)。1928-1929 年间英国 Kenllaway 和 Cook 等人发现二苯并蒽具有致癌性。1932 年，Cook 等又从煤焦油中分离出另一种致癌性更强的多环芳烃—苯并[a]芘 (B[a]P)，从而引起了人们对多环芳烃致癌性的关注。多环芳烃曾一度被认为是最主要的致癌因素。1950 年以后，各种致癌性更强的物质相继被发现，人们更加清楚地认识到多环芳烃并不是致癌性最强的一类物质，但并不能因此而忽视其致癌性。截至今日多环芳烃仍然是数量最多、分布最广的一类环境致癌物。已发现这些物质中有 400 多种具有致癌作用，而其中的苯并[a]芘的致癌特性最强，因此它被当做环境受 PAHs 污染的指标。所以，有必要深入研究 PAHs，以寻求有效的解决方法。

4.1.1 多环芳烃的理化性质及种类

多环芳烃是由两个或多个苯环组成的一类有机化合物。有两种类型：一类是非稠环型的，苯环与苯环之间各由一个碳原子相连，如联苯、联三苯等；另一类是稠环型的，其相邻的环共用两个碳原子，如萘、蒽等。多环芳烃主要指的是稠环芳烃。有 16 种多环芳烃在 EPA 优先控制污染物的名单上^[60]，见表 4-1。

表 4-1 美国环保总署（Environmental Protection Agency 简称 EPA）
优先控制污染物中的 PAHs

Tab. 4-1 PAHs classified as priority pollutants by US EPA

名称	结 构	环 数	分子 量	沸点 (°C)	名 称	结 构	环 数	分子 量	沸点 (°C)
萘	C ₁₀ H ₈	2	128	217	苯并[a] 蒽.	C ₁₈ H ₁₂	4	228	438
芴	C ₁₃ H ₁₀	3	166	298	苯并[b] 荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	5	252	481
菲	C ₁₄ H ₁₀	3	178	340	苯并[k] 荧蒽	C ₂₀ H ₁₂	5	252	481
蒽	C ₁₄ H ₁₀	3	178	341	苯并[a] 芘	C ₂₀ H ₁₂	5	252	500
荧蒽	C ₁₆ H ₁₀	4	202	384	二苯并 [a , h] 蒽	C ₂₂ H ₁₄	5	278	升华
芘	C ₁₆ H ₁₀	4	202	384	苯并[g , h , i] 芘	C ₂₂ H ₁₂	6	276	542
屈	C ₁₈ H ₁₂	4	228	448	二氢茈	C ₁₂ H ₁₀	3	154	279
茈	C ₁₂ H ₈	3	152	275	茚并[1, 2, 3-c, d] 芘	C ₂₂ H ₁₂	6	276	*

1997 年美国正式立法实施对多环芳烃的释放控制^[61]。在我国环境优先控制污染物名单中，也有 7 种多环芳烃(萘、荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、苯并[1, 2, 3-c, d]芘、苯并[g, h, i]芘)。按其化学结构特点归类，这些多环芳烃基本上可以分为三类：苯环类、芴及荧蒽类、杂环类。常见的多环芳烃类大多由 4-7 个苯环组成。三环以上的多环芳烃一般为无色或淡黄色结晶，个别颜色较深。熔点和沸点较高，蒸汽压较小。多环芳烃溶液具有一定荧光，在光和氧的作用下可很快分解变质，理化性质随之发生改变，致癌力也明显下降。

4.1.2 多环芳烃污染来源

多环芳烃的来源可分为人为源和天然源^[60]。前者是多环芳烃的主要源。多环芳烃在环境中分布极为广泛，见表 4-2。工业生产过程中的 PAHs 的量占其总量的绝大部分，这其中绝大部分作为有目的的应用而加以收集，极少量则随所排废水、废气及废渣进入环境，尽管相对量很少，但进入环境的范围却相当大。

表4-2 环境中含多环芳烃的物质

Tab. 4-2 Materials containing PAHs

空气	一般大气、室内空气、汽车库内的空气，焦油和沥青的处理工厂、焦炭炉、煤气工厂、隧洞的空气
排烟	各种燃烧炉(窑、锅炉、焚烧炉等)、废弃物的炉外焚烧、火山
排气	汽油车、柴油车、液化丙烷汽车、飞机、木炭粉尘、煤炭粉尘、石油粉尘、石墨碳黑
煤焦油类	煤焦油、柏油、沥青、杂酚油
石油类	汽油、煤油、轻油、柴油、页岩油、釜底油
土壤	城市土壤、沼泽、湖泊、河川和海底的沉泥
水	河川水、排放水
食品	熏制品(羊肉、鳙鱼肉和鳊鱼肉、松肉等)、海藻类、野菜类、麦类
嗜好品	人造黄油、烧鱼、烧鸡、咖啡、威士忌、香烟
其它	雪、石棉、化学肥料

煤燃烧在生产与生活中最为普遍，且生产中使用的煤量最大，是工业企业获取能源的主要途径。但欠氧燃烧时，效率将大打折扣。不但不能获取应有的能量，还会产生大量烟尘、一氧化碳和 PAHs。据测定，1Kg 标准碳可产生 40-68mgPAHs。

欠氧燃烧在生活饮食的活动中表现得也十分突出，生活饮食灶使用的煤炭、燃油和燃气，由于无动力鼓风引风设备或这类设备不完善，故燃料与氧气得不到充分混合而形成欠氧燃烧产生大量的有害气体。以厨房内做饭时由于欠氧燃烧产生的 PAHs 为例，其中 BaP 含量可达 $559\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，超过国家卫生标准近百倍^[62]。在食品制作的过程中，有许多制作方法是不可取的，例如油煎、油炸、烟熏、烧烤等，因为脂肪高温状态下可裂解产生 BaP 及其它衍生物。有人做过实验：经过烟熏达数周之久的羊肉，BaP 的含量达 $3-46\mu\text{g}/\text{kg}$ ，用它在动物身上作试验可发生恶性肿瘤。

吸烟能产生大量致癌物质是人所共知的事实。由吸烟所产生的有害气体虽然比其它燃料燃烧产生的有害物质要少得多,但是其危害最大、最直接。这是因为所产生的有害气体必须经过人的呼吸器官加工后再排出,可谓是“物尽其用”。据调查,每日吸 20 支香烟比不吸烟者人群患肺癌的机率大 15 倍左右,而每日吸 40 支者则高达 60 倍。

垃圾渗滤液即填埋场的垃圾在被水浸泡后可溶性有机物被溶出而产生的高深度有机废水,呈黑色、粘稠状、味臭,其中主要含有成分复杂的有机物,其中包括大量的 PAHs,同时还含有大量的细菌、病原菌和一些有毒有害物质。在许多城市垃圾常被遗弃堆集在任意地方,有的还把垃圾填埋在水系的周围,对地下水资源构成威胁,有些地区的饮用水源地被垃圾渗滤水污染后已不能使用。

飞机、汽车等机动车辆所排放的废气中也含有相当数量的多环芳烃,检测表明这些废气中约有 100 种 PAHs,已有 73 种被鉴定。调查表明,每 100 辆客运车每年能排放 2~10 t 的 BaP。值得注意的是在飞机、汽车启动时由于不完全燃烧排放量最大。1980 年报道称喷气式飞机在飞行中排放 2~4mg/min 的 BaP,而在起飞时 BaP 排放量高达 40000mg/min。

综上所述,产生 PAHs 途径很多,因此应该对产生的源头加以严格控制,减少或杜绝 PAHs 的产生,减少人们患恶性肿瘤的机率。

4.1.3 煤矸石中的多环芳烃

多环芳烃的主要来源为矿物燃烧以及其他有机物的不完全燃烧和热解过程,相当一部分多环芳烃来源于煤的燃烧和利用,原煤中早已测出了多种多环芳烃。但是煤矸石受到雨水淋滤后淋滤液中是否含有多环芳烃,煤矸石中自燃是否向大气排放多环芳烃,目前文献中鲜有记载。

据文献显示,化石燃料中多环芳烃非常丰富,晋城无烟煤、大同烟煤、徐州烟煤和南京次烟煤中均检出了苯并[a]芘等多环芳烃。煤矸石中含有一定量的煤,煤矸石中应该含有多环芳烃。为此,中国地质大学曾经以淄博孝妇河流域煤矿、泰安、莱芜等煤矿的煤矸石为研究对象做过相关试验,结果显示,煤矸石中含有多多种多环芳烃。所检测的 16 种多环芳烃只有范和芴在检出限以下,有些组分如奈、蒽、菲含量还很高。与煤相比,煤矸石中多环芳烃的含量并不低。

4.1.4 多环芳烃的危害

在人类面临癌症威胁越来越严重的情况下，多环芳烃这类主要有机致癌物引起了环境、化学、生物、卫生、医学、毒理、煤炭等不同学科专家的普遍关注。

PAHs 虽然在环境中的含量很低，但是有很强的致癌、致畸、致突变的“三致”作用，并具有生物积累性。现有的研究表明多环芳烃的毒性和三致性与环数以及分子结构密切相关，即使是同分异构体之间差别也很大，以苯并[a]芘（3,4-苯并芘）和苯并[e]芘（1,2-苯并芘）为例，它们是同分异构体，但它们的毒性相差很大，前者是强致癌物，后者为非致癌物。

环境中的 PAHs 以混合物的形式存在，评价接触这些混合物对健康产生的潜在效应并非含量简单的相加，为评价这些混合物对健康的潜在效应提出了毒性当量的概念，国内外学者 P.J.Tsai, Thomas Petry 等提出了毒性当量因子（TEF, Toxic Equivalent Factor）的概念^[63]，并通过毒性当量因子 TEF 或通过致癌相对能力（EOP, Estimated Orders of Potency）来折算。毒性当量因子 TEF 是对某个 PAHs 异构体种类的相对毒性，以吸入量-响应数据较容易得到的 TEF 为 1，其余的 PAHs 种类的毒性折算成相应的相对毒性强度。致癌相对能力 EOP 也是对某个 PAHs 异构体的致癌相对能力，以 BaP 的 EOP 为 1，其余的 PAHs 种类的致癌能力折算成相应的相对能力。以下为多环芳烃的具体危害方面的归纳：

4.1.4.1 化学致癌作用

化学致癌是指化学物质引起正常细胞发生转化并发展成肿瘤的过程。化学致癌物可分为直接致癌物和间接致癌物，多环芳烃属于后者。多环芳烃是最早发现且为数最多的一类化学致癌物，目前已对 2000 多种化合物做了实验，发现有致癌作用的达 500 多种，其中 200 多种为多环芳烃及其衍生物。除 EPA 列出的 16 种致癌性多环芳烃以外，还有四甲基-菲、1,2,9,10-四甲基蒽、3,4,8,9-二苯并芘等强致癌的多环芳烃及具有致癌性的二苯并[a,j]蒽、二苯并[a,c]蒽。

致癌的 PAHs 对癌的引发作用取决于外在与内在两种因素。一些学者针对多环芳烃的化学结构和致癌性从不同角度作了不少研究。结果证明：三环以下，七环以上的芳烃类母体不致癌，有致癌性的是四到六环母体；PAHs 及其衍生物的致癌性依赖于其结构，包括分子的形状、大小、厚度、位置等。

早在 40 年代人们就注意到多环芳烃致癌活性与电性能的关系。法国科学家 Pullman 1945 年提出 K 区理论，认为多环芳烃的分子中有两个区，即 K 区和 L 区

对化学反应起决定作用。K 区是多环芳烃分子中双键特性最强的区域，如菲的 9, 10 位置，苯并蒽的 5, 6 位置，它能非常容易的发生加合反应；而电子相当容易通过对位称为 L 区，在这个区的两个碳原子具有最高的自由价数。如蒽的 9, 10 位置（见图 4-1 所示）^[60]。

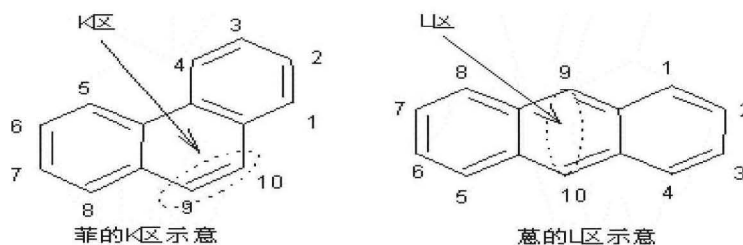


图 4-1 多环芳烃分子中的 K 区和 L 区

Fig. 4-1 Area K and L in PAHs molecule

多环芳烃的致癌机理目前研究较多。有的学者认为，具有致癌性的多环芳烃都含有菲环的结构，可视为菲的衍生物，它们显著的特点在于菲的 9, 10 双键，此键具有高电子密度，似乎有关 PAHs 的致癌性均与此键有关。若致癌性多环芳烃代谢产物的环氧化合物，正好包括此键，则易于与细胞内的 DNA、RNA 等物质结合而起致癌作用，许多具有致癌性的 PAHs 都具有活性的 K 区。如果结构适当改变，使 K 区消失，其致癌作用也可随之消失。PAHs 有时还具有一个 L 区，它含有两个具有最高自由价的碳原子，即蒽环中位的两个碳原子，此时即使该 PAHs 的 K 区足以致癌，但活性高的 L 区有时也可使其失去致癌性。因此，根据 K 区和 L 区理论，PAHs 必须具有一个活性高的 K 区和一个活性低的 L 区才具有致癌作用。

4.1.4.2 光致毒效应

生物大分子如蛋白质、核酸能强有力地吸收 UV-B 光，从而导致细胞结构的破坏，使生物体受到损伤甚至导致死亡，这种由紫外光直接作用于生物大分子引起的毒效应称为直接光致毒效应。PAHs 对人体的主要危害部位是呼吸道和皮肤，主要来源是化石燃料的不完全燃烧。结构不同的 PAHs，其对环境的影响能力也不同。PAHs 的毒性很大，对中枢神经、血液作用很强，尤其是带烷基侧链的 PAHs，对粘膜的刺激性及麻醉性极强，且在太阳光中紫外辐射时会产生光致毒效应^[60]。

本世纪初人们就意识到了 PAHs 的光致毒效应。早在 1905 年 Jodlbauer 等就首次证明了蒽对草履虫的光致毒效应，Fiandlay 第一次描述了 PAHs 对哺乳动物的光致毒效应，他将煤焦油涂在小白鼠背部，暴露于紫外光下会缩短动物皮肤肿瘤的

潜伏期。Doniach 等人的研究表明 PAHs 对草履虫的光致毒效应和致癌性之间具有正的相关关系。光致毒效应和致癌性之间可能的相关性成为 1940 到 1980 年间大部分研究的主题。近期的研究工作表明, PAHs 在水中的浓度低于其溶解度时, 对水生生物表现为光致毒效应, 这说明 PAHs 可能是水生生态系统中的潜在危险物^[64]。

据报道,多环芳烃吸收紫外光能后,被激发成单线态及三线态分子,被激发分子的能量可通过不同途径损失,其中一种途径为:被激发的 PAH 分子,将能量传给氧气,从而产生出反应能力极强的单线态氧,它能损坏生物膜。当脂肪组织中积累的 PAHs 被激发后,生物体内也含单线态及三线态氧,它们可直接引发体内的一系列链反应从而产生毒性。

4.1.5 多环芳烃的生成机理

燃烧时,多环芳烃主要以气态释放,在高温条件下,几乎所有的碳氢化合物都能产生一定量的多环芳烃。缺氧是生成多环芳烃的另一个重要条件。目前,很多研究都集中在有机燃料燃烧过程中多环芳烃的生成,较少的文献提到燃料本身存在的多环芳烃,事实上这也会是燃烧过程中最终生成的一个形成因素。

在机理方面研究较多的是一环物质的生成以及而后多环芳烃的形成,在对第一个环生成的途径上看来,有很多种解释,归纳起来主要有以下几种:第一,燃料中本身含有低分子饱和与不饱和烃类物质通过成核、缩聚等反应形成单环;第二,燃料中含有单环物质,在燃烧过程中逐渐增长;第三,燃料中高分子量物质被破碎后生成的烃类物质与单环物质,再经过一系列反应重新生成多环物质。

就多环的生成情况而言,以萘和苯并[a]芘为例加以说明。

萘的生成:有毒 PAHs 中环数最少的物质。其生成方式有:一种是苯乙炔的两个连续脱氢和加乙炔反应;另一种是两个 Cyclopentadienyl 基的合成反应,这个反应形式最早由 Dean 提出,主要是以氢气为产物的反应,还有 Marinov 也曾提到过。

苯并[a]芘的生成:被认为是最具毒性和致癌变、突变的 PAHs。其生成途径如澳大利亚学者 Bad-ger 和他的同事提出的苯并[a]芘合成步骤如图 4-2 所示^[65]。其合成的最适宜温度为 600~900℃。首先有机物在高温缺氧下裂解产生的碳氢自由基结合成乙炔(1),由乙炔形成乙烯基乙炔或 1,3-丁二烯(2),然后芳环化成乙基苯(3),再进一步结合成丁基苯(4)和四氢化萘(5),最后通过中间体(6)形成

BaP (7)。

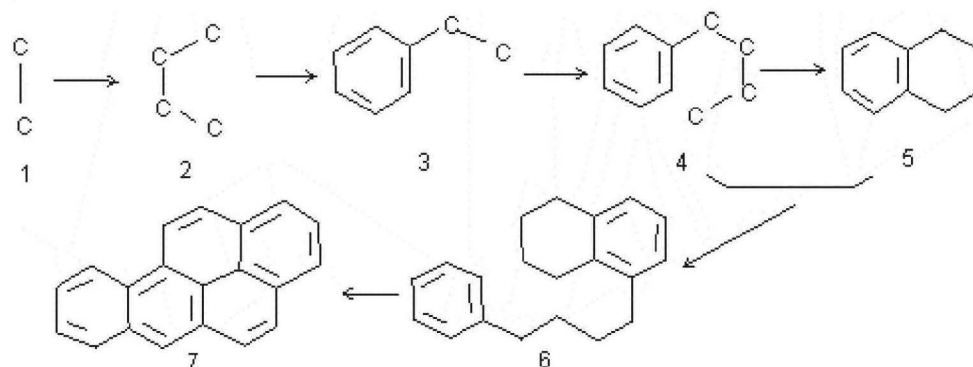


图4-2 苯并芘的形成过程

Fig. 4-2 Formation of benzo-pyrene

4.1.6 多环芳烃类污染物分析方法研究现状

采样、制样和检测是分析多环芳烃污染物的关键步骤，不同的采样系统和分析手段可能会导致数据与真实值相差甚远。可见建立一套完整的从采样到检测的分析方法对于研究和检测多环芳烃具有重要的意义。

目前，国内外有关 PAHs 分析方法在采样、预处理、检测三方面相对原始的 PAHs 分析方法都已经有了很大的变化。

4.1.6.1 PAHs 的采样方法

采样是检测多环芳烃污染物的第一步，也是一个非常重要的环节，采样正确与否，对测定结果影响很大，特别是在当今对某些有毒有害物质的分析方法已经能够达到微克的级别。因而采样可能是造成最终结果准确与否的主要原因，在某些情况下，它甚至起着决定作用。

在采样方法方面，最早使用的是苯溶颗粒物碎片法。它是一种质量分析的方法，仅仅能测出 PAHs 物质的质量，但不能给出具体种类及物理化学性质，已逐渐被淘汰。随着 PAHs 研究的深入，不断出现了很多新的采样方法。如用玻璃纤维吸附搜集 PAHs 物质，由于这种方法可能造成 PAHs 物质萃取分离时的损失，因此有人试过用银膜过滤器来代替玻璃纤维吸附 PAHs，可是银膜过滤器也有它自身的缺点，当它暴露于高颗粒浓度和高水分浓度烟气中时，很容易发生堵塞。另一种方法是在过滤器后再选用聚酯做吸附剂的二次搜集装置。又如聚氨酯方法，聚氨酯可以用于从液体样品中搜集 PAHs 物质，也可以用于作为玻璃纤维过滤后再一次搜集 PAHs 的采样方法。

4.1.6.2 PAHs 的预处理方法

在预处理方面,因为不同的萃取方法会有不同的萃取效果,对整个 PAHs 分析结果产生较大的影响,因此研究较多的是萃取方法。据文献报道,传统上常采用的萃取方法有超声波法 (ultrasonic),索氏萃取法 (soxhlet);较为先进的萃取方法有微波辅助萃取法 (microwave assisted extraction)、压力流萃取法 (pressurised fluid extraction)、超临界流萃取法 (supercritical flued extraction)。索氏萃取法与超声波抽提法目前使用和研究的较多。索氏萃取法与超声波抽提方法各有各的优缺点,比较如下;索氏萃取法和超声波抽提对 PAHs 回收的试验有人做过,Stephens 得到了这样的结果:对于飞灰中的 PAHs,索氏抽提比超声波抽提取得了更高的回收率,用于城市大气颗粒中 PAHs,使用己氰的超声波抽提更能够较高的搜集 PAHs,同样在对于沉积物和空气中颗粒物及燃烧后样品作了比较,超声波抽提是比较好的一个抽提方法。

4.1.6.3 PAHs 的检测方法

PAHs 的样品检测方法从开始这项研究到现在也已经发生了很明显的变化,下面简单介绍几种检测方法。UV/可见光吸收光谱法是一种可用于周围环境样品中有机物检测的通用方法,而它的主要缺点是分析过程微量荧光化合物的干扰。这种化学方法不足以充分用于分析有同分异构体的 PAH 复杂化合物。目前,有气相色谱法 (GC)、气相色谱-质谱法 (GC-MS)、碳同位素、高效液相色谱法 (HPLC) 及紫外分光光度法和荧光分光光度法。气相色谱具有操作简便、分析速度快、分离效能高、灵敏度高以及应用范围广等特点。气相色谱仪和质谱仪成为一个整机使用的检测技术,具有气相色谱高分离性能,又具有质谱准确鉴定化合物结构的特点,可达到同时定性、定量的检测目的。我国将乙酰化滤纸层析荧光分光光度法和高效液相色谱法作为分析飘尘中苯并[a]芘的国家标准方法。近些年来,一些新的方法也在分析多环芳烃方面有所应用,如超临界流体色谱法、核磁共振光谱法、毛细管电泳-荧光监测法、傅立叶变换红外光谱法等。

此外由于一些复杂样品有较宽的极性范围,单一色谱很难进行有效分离,目前多维 GC、反相 HPLC-GC、气相色谱-傅立叶红外光谱联用仪等均有报道。

4.1.7 环境中存在的多环芳烃类污染物

多环芳烃在环境中的存在虽然是微量的,但因其分布广、与人的生产生活关

系密切，极大地威胁着人类的健康。研究表明，空气、土壤、水体、植物和食品均受到了多环芳烃不同程度的污染。环境中的多环芳烃不断地生成、迁移、转化和降解，并通过各种途径进入人体，所以环境工作者对环境中的 PAHs 进行了大量的监测研究工作。在大西洋上空测得的总多环芳烃浓度为 $10\text{--}20\text{ng/m}^3$ ，地中海上空为 $200\text{--}410\text{pg/m}^3$ ，而在受污染较少的北极(阿拉斯加)3 月为 1.1 ng/m^3 ，4 月为 0.13ng/m^3 ，在南格陵兰岛上所测到的总多环芳烃浓度仅 $18\text{--}200\text{pg/m}^3$ 。苯并[a]芘的天然本底水平也很低，乡村的清洁空气中约为 $0.1\text{--}0.5\text{ng/m}^3$ ，在土壤中约为 $1.0\text{--}3.0\mu\text{g/kg}$ 干物质，河流底质中约为 $1.0\text{--}3.0\mu\text{g/kg}$ ，洁净的河水中苯并[a]芘的浓度不应大于 $0.01\text{--}0.1\text{ng/L}$ ，但污染的河水，浓度可达几十到几千 ng/L 。我国生活饮用水标准规定苯并[a]芘不得超过 10ng/L 。城市中多环芳烃的种类极为繁多，将大气飘尘的有机溶剂提取液经色谱质谱鉴定，可识别出 100 多种多环芳烃。河水与饮用水中均有 10^{12} 级多环芳烃存在，但经煮沸处理后其含量显著降低。城市垃圾的苯并[a]芘含量约为 $130\text{--}150\mu\text{g/kg}$ 。

环境中 PAHs 的污染无处不在。大部分的 PAHs 排入大气后，吸附于灰尘颗粒，其中一些能够从空气很容易挥发进入土壤和水体的表面，大气中的 PAHs 比较容易与太阳光和其它一些化学药品反应而发生降解；大部分 PAHs 不溶于水，一般都吸附在水中的一些固体颗粒或者沉降到河道和湖泊的底部；土壤中的 PAHs 能够很紧密的粘附于颗粒物上，其中一些还能够通过迁徙而污染地下水。

4.1.7.1 空气中多环芳烃的污染

全世界每年排放在大气中的多环芳烃约为几十万吨，主要以吸附在颗粒物上和气相的形式存在。四环以下的 PAHs 如菲、蒽、荧蒽、芘等主要集中在气相部分，五环以上的则大部分集中在颗粒物上或散布在大气飘尘中。在大气飘尘中，几乎所有的 PAHs 都附着在粒径小于 $7\mu\text{m}$ 的可吸入颗粒物上，直接威胁人类的健康。表 4-3 分别列出在我国主要城市及各国大气中的 B a P 的估计量。

排放到大气中的多环芳烃，温度降低后，迅速冷凝或被具有高度吸附性能的细小尘埃所吸附。飘尘粒子不仅影响多环芳烃在大气中的分布状况、停留时间、迁移规律等，而且粒子的种类、粒径和密度等也对人群吸入后导致的健康损害方面有重要的影响。一般说来，粒径 $1\mu\text{m}$ 左右的烟尘，可在空中停留一到数天，小于 $1\mu\text{m}$ 的飘尘则可在空中停留数周之久，多环芳烃可随降落的烟尘污染更大面积的土壤和水体。在长距离的迁移中，吸附在颗粒物上的多环芳烃几乎不降解，在气相中很活泼的多环芳烃在迁移中也很稳定。英国产生的多环芳烃可以迁移到挪

威，而没有明显降解。在南格陵兰岛上气相中未测到多环芳烃^[66-70]，所有的多环芳烃都冷凝而吸附在颗粒物上。

表 4-3 我国一些地区大气飘尘中 BaP 污染水平

Tab. 4-3 Pollution of BaP from airborne particulate in particular areas of China		
地区		BaP 含量 ($\mu\text{g}/1000\text{m}^3$)
北京	清洁对照区	0.24
	市区	4.70
	工业区	11.45
抚顺	清洁对照区	1.81
	居民区	1.20
	工业区	10.63
福州	清洁对照区	0.32
	居民区	0.40
	工业区	0.89
太原	清洁对照区	0.76 — 1.3
	商业区	1.1 — 24.0
	工业区	1.7 — 36.7
上海	市区	0.29 — 5.8
天津	市区	0.7 — 29.3

4.1.7.2 水体中多环芳烃的污染

水体中的多环芳烃可呈三种状态：吸附于悬浮性固体上、溶解于水、呈乳化状态。由于多环芳烃在水中的溶解度较小，它在地表水体中浓度通常较低，但多环芳烃易于从水中分配到生物体内或沉积物和溶解的有机质中，结果是尽管地表水中多环芳烃浓度以 ppt 和 ppb 的数量级来计，但沉积物和生物体中该类化合物的残余物浓度可达 ppm 级。积存河底淤泥中的多环芳烃，一部分可被生活在淤泥中的水生生物如蚌、蛤等所摄食而进入这些动物体内的脂肪层里富集。

4.1.7.3 土壤中多环芳烃的污染

由于人们的活动而释放到大气中的粉尘，最终几乎都要沉降到地面上，因此大气污染严重的地区土壤中的 PAHs 含量也较高。如日本曾测得人烟稀少地区的土壤中含 BaP $0.07\text{--}11\mu\text{g}/\text{kg}$ ，而大阪市区土壤中含 BaP 达 $1.19\text{--}4.93\text{ mg}/\text{kg}$ ，后者比前者高约 100 倍，主要原因是城市中工业排出废气、废渣与废液，另外，汽车废气、道路尘土及炉灶烟尘等都是其污染源。

土壤中 PAHs 的一般浓度在 $10^3\text{--}10^4\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内，而城郊土壤中 PAHs 的浓度更高，达 $10^4\text{--}10^6\mu\text{g}/\text{kg}$ 。PAHs 在植物体内的含量通常小于该植物生长土壤中 PAHs

的浓度,植物体内 PAHs 浓度与土壤中的 PAHs 的浓度比一般为 0.002-0.33 (BaP)。有人分析了洋葱、甜菜、西红柿和其生长土壤中的 PAHs 的含量,发现大多数 PAHs 存在于蔬菜皮中,其植物与土壤浓度比为 0.001-0.285。在植株内,地上部分 PAHs 浓度通常大于地下部分,大叶植物比小叶植物含更多的 PAHs,由此可知,许多植物和蔬菜中的 PAHs 是从大气中及土壤中吸收而来,其吸收速率取决于植物种类和土壤以及周围大气中 PAHs 的浓度。此外,PAHs 在植物体内会产生迁移和部分代谢,Edward 等发现大豆根能吸收 PAHs,并向叶迁移,也可以从大气中吸收 PAHs,并向根部转移^[71]。

4.1.8 多环芳烃的防治

多环芳烃的防治措施^[72-75]可分为两个方面:一个是制定具体的排放标准,用政策法规来限制多环芳烃的排放;另一个是对已经造成污染的多环芳烃采用生物或化学的方法来处理。

(1) 目前,为了减少多环芳烃污染,各国都开始制定严格的排放标准。如美国职业安全与健康局规定在工人接触 8h 的空气中,煤焦油和沥青的含量不得超过 $0.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。德国对烟熏制品要求苯并[a]芘含量不超过 $1\mu\text{g}/\text{kg}$ 。我国生活饮用水标准规定苯并[a]芘不得超过 $0.01\mu\text{g}/\text{L}$,废水不超过 $30\mu\text{g}/\text{L}$,地面水不超过 $0.0025\mu\text{g}/\text{L}$ 。并且在食品、农药、化妆品、废气排放量等各方面各国也都规定了禁用或限制使用条例。针对我国的国情,还可以制定一些具体的减少多环芳烃排放的方案。如在大城市生活区采用集中供热,消除小煤炉取暖,逐步实现家庭煤气化。在工业区尽量使用燃油代替燃煤,或使用型煤。推行煤炭洗涤加工,用静电除尘或袋式除尘器取代旋风除尘器。发展清洁能源,改变发动机的燃料,如用天然气来代替汽油等,另外给发动机车辆安装催化净化系统是控制大气中多环芳烃污染的有效措施之一。

(2) 对于多环芳烃已经造成的污染,则可以采用生物及化学的方法来处理:

①. 微生物降解法

用微生物降解法降解低分子量的多环芳烃(如白腐菌等菌类)。低分子量的多环芳烃如萘、苊、苊烯均能迅速地被微生物降解。初始浓度为 5 至 $10\text{mg}/\text{L}$ 的液体,经 7 天后有 90%以上的 PAHs 被降解。高分子量的 PAHs 如荧蒽、苯并[a]蒽、苯并[a]芘和蒽等很难被生物降解。人们尚未找到能把苯并[a]芘和苯并[a]

蒽作为唯一碳源而使其降解的微生物群落。由于降解常常不彻底,对多环芳烃的降解净化能力有限,因此可以用含有较高有机质含量的沉积物(如沼泽沉积物)来吸附多环芳烃;还可以利用物理化学及生物强化技术加快多环芳烃的生物利用速度,如加入表面活性剂,供代谢物及硝酸根等含氧酸根(在厌氧条件下)来加快多环芳烃的降解速度,从而实现对多环芳烃的净化。综上所述,由于利用生物及化学的方法来减少多环芳烃的污染的工作多处于研究阶段,在工程上的应用甚少,所以多环芳烃的净化实用新技术有待进一步开发。

②. 吸附法

多环芳烃是地表水中的滞留性污染物。由于其水溶解度低而辛醇—水系分配系数高,因而易于从水中分配到沉积物和有机质中,故可采用吸附处理的方法。例如将砂子或沼泽沉积物暴露于含有微量蒽、荧蒽、苯并[a]蒽和苯并[a]芘的原油中,发现4种化合物的被吸附现象很明显。由于蒽易被分配到有机质中,因而具有较高有机质含量的沉积物可吸附较大量的PAHs。如在蒽被有机质和矿物颗粒物吸附的比较实验中,有机质很快地吸附了溶液中的蒽,仅需几分钟就能达到平衡。在有25mg/L酵母细胞存在的条件下,起始浓度为0.02μg/L的蒽有72%被有机质吸附。当沉积物中有机碳的含量达到0.1%时,苯并[a]芘的平衡浓度可达到水中浓度的860倍。Means等人还测定了几种PAHs在14种沉积物和土壤样品中吸附的K_{oc}值,其值从517到18×10⁵不等。表明苯并[a]芘及其他相似的低溶解度PAHs具有较强地分配到沉积物有机质中的趋势。

③. 光解法

水体系中的PAHs可与氧反应而发生光解,生成苯醌类化合物。一般地讲,这类化合物的光解半衰期较短。如在饱和氧的稀释水中,苯并[a]蒽和苯并[a]芘的光解半衰期为12h,但由于PAHs在天然水体中易分配到颗粒物和溶解的有机质中,因而这种光解作用就很微弱。但当PAHs存在于润滑油中或在湍流度很低的浅水中,且溶解在有机质的含量较低时,PAHs的光解可能是唯一的,并且是重要的迁移途径。多环芳烃的大分子结构,决定了大部分多环芳烃不能发生水解。因此水解途径不是地表水系中多环芳烃的重要迁移途径。据统计,吸附是PAHs迁移的主要途径,其次是微生物降解。

4.1.9 多环芳烃研究存在的主要问题

纵观国内外的研究现状,对煤中 PAHs 的研究尚存在以下问题:①对煤中 PAHs 富集的地质成因机制研究薄弱。虽然在国内外文献中已报道了有关煤中 PAHs 的地质成因,但对富集形成机理的研究不够深入。②对煤中 PAHs 的赋存状态研究不够,缺乏对煤中 PAHs 与源区地质背景、聚煤环境和煤变质作用类型等的相关性研究。③对燃煤排放烟尘粒径与 PAHs 分布、吸附研究较多,但缺乏对煤中 PAHs 在燃烧过程中的衍变规律;④燃煤排放 PAHs 环境污染问题还未引起足够的重视,而燃煤排放非 PAHs 类有机污染物问题的研究基本属于空白的研究领域;⑤对煤及其利用过程中 PAHs 在环境介质(如大气、水、土壤)中的迁移转化行为缺乏研究。

4.2 多氯联苯

多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls, 简称PCBs)在自然环境中的扩散、累积及其对生态环境的影响,早已引起了各国政府和环境保护部门的极大关注。近20年来,国际上一些科技组织及专家对多氯联苯的污染状况及危害程度进行了大量调查、监测、试验和研究工作^[76]。有充分的证据表明,多氯联苯是当前对人类环境危害最严重的污染物质之一。当今社会的环境问题不仅是环境科学家所关心的课题,而且也是大众公民议论的焦点。在众多的环境问题中,持久性有机污染物除了其直接毒性外,其高残性、高富集性以及对生态群落乃至人类健康的影响也日益引起人们的忧虑。其中多氯联苯是最具代表性的一类。美国环保局及我国环保部门已把或已建议把多氯联苯列入优先控制的有机污染物的名单。

4.2.1 多氯联苯的理化特性

多氯联苯是一种人工合成的有机物。PCBs最早于1881年由德国科学家H·Schmidt和G·Schuts在试验室内合成。过了半个世纪,美国于1929年首先开始进行商业生产,主要生产商是Monsanto公司,随后德国、日本、英国、法国、苏联、瑞典、荷兰、中国等国相继生产。PCBs是联苯在催化剂的作用下,进行多氯化过程中,联苯上的氢原子被不同数目的氯原子所取代而产生的芳香性化合物。

由于氯原子在分子中的数目与位置上的不同,PCBs在理论上可能有201个异构

体，一般工业上应用的联苯经催化、氯化制备的PCBs，其产物中含有几个或十几个异构体，其商品名称为Aroclor。

4.2.1.1 物理特性

工业用PCBs的物理特性与制备条件、氯原子含量密切相关。在室温条件下，低氯化物的PCBs为流体，当氯的含量增加时，PCBs的粘度也相应的增加，高氯化物为树脂状。一般PCBs易溶于有机试剂或油脂中，难溶于水中。因此，PCBs很容易在生物体的脂肪中富集，是一种高脂溶性的化合物。富集系数取决于不同生物体内脂肪的含量，脂肪含量越高，富集系数越大。PCBs的沸点较高，工业品的沸点为270~410℃；挥发性低，在室温下的蒸汽压力为1.0~10.0mm Hg。

4.2.1.2 化学特性

PCBs的化学性质极为稳定，在一般条件下极难分解和降解；耐热性能极强，在1000~1400℃的高温下才能使PCBs完全分解；PCBs还具有很强的抗氧化性、耐酸碱、耐腐蚀性；不易燃烧；介电常数很高，具有优良的电绝缘性能。

4.2.2 多氯联苯的环境危害

早在上世纪60年代科学家在分析鱼体中农药残留物中，首次发现了PCBs。在近10年的全球环境监测中，充分表明了PCBs对人类环境污染范围之广令人震惊。科学家已从北极的海豹、南极的海鸟蛋中，从海洋、土壤、水及大气中，从食品到人乳中都检测出了PCBs。据测算，全世界累计生产的1000万吨PCBs，约有20-30万吨已进入了人类环境，这给人类带来了严重的危害^[77-79]。

4.2.2.1 PCBs 的毒性危害

PCBs的毒性不像剧毒物质那样在几秒钟内使人或动物致死，它的毒性具有潜在性和不可逆转性。潜在性是指PCBs在人体或环境中累积到一定程度才表现出毒性危害；不可逆转性是指一旦发现它的毒性，无法排除。由于它的化学稳定性，在人体内不能分解和降解，PCBs可以通过皮肤、呼吸道、消化道进入肌体。由于其低水溶性、高脂溶性，可以在人体各部位的脂肪中不断地富集。如果人体摄入量达到0.5-3.0g时，即可能出现中毒症状。慢性中毒症状为：毛孔变黑、疱状皮疹、皮肤色素沉着、全身无力、食欲不振、记忆衰退、消化代谢功能紊乱、牙齿变形、神志不清等。急性中毒症状为：皮肤、眼、嘴的黏膜变黑、疲劳、脱发、神经末梢麻痹、头疼、腹疼呕吐、肺炎、肝脏萎缩并可能死亡。

4.2.2.2 PCBs 的污染现状

多氯联苯自生产以来，由于消费过程中渗漏或有意、无意的废物排放已造成了PCBs大范围的污染，并且通过食物链对生物体产生影响。同时由于PCBs的低溶解性、高稳定性和半挥发性等使得其能够作远程迁移，从而造成“全球性的环境污染”。从苔藓、地衣到小麦、水稻，从淡水、海水到雨、雪，从赤道到中纬度、亚北极和北极地区，还有从北极的海豹到南极的海鸟蛋以及从美国、日本和瑞典等许多国家的人乳中均检测出了PCBs，甚至在几千米高的西藏南迦巴凡峰上的雪水、江水、森林、土壤、自然植被、家禽内脏及其它动物毛发中也检测出了PCBs，人类活动对整个地球生态环境的影响，由此可见一斑。PCBs关联的环境问题是由一些因素引发的：PCBs的一些敞露使用(有机稀释剂)使其直接进入环境；PCBs的某些随意处置过程使其排入海水生态环境系统中；另外，PCBs通过传递过程遍及全球生态系统，并且在食物链中优先被高度富集(图4-3)。PCBs难于生物降解，对环境、水生生物和人类有很大危害。我国也发生过PCBs电容器造成的严重污染。据1989年对浙江温州和台州地区随意拆卸废弃PCBs电容器污染情况调查，有1300多台电容器被肢解，造成大量PCBs流失于现场土壤中，严重污染了周围环境。

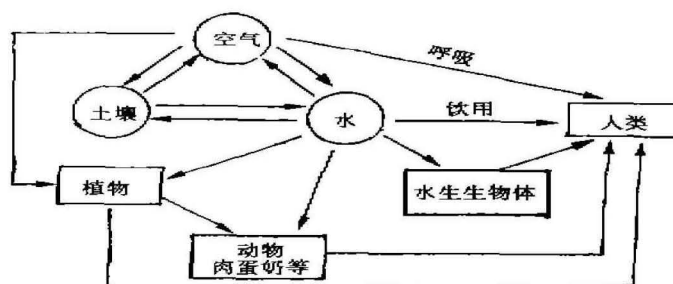


图4-3 相关PCBs在环境中的转移路线

Fig. 4-3 Transportation route of PCBs

4.2.2.3 PCBs 在环境中的污染趋势

PCBs具有特殊的物理化学性质，从生产以来即得到了广泛应用。有关PCBs对环境污染的首次报道是在1966年。由于它的自净能力很小，在环境中的降解性有赖于联苯的氯化程度，持久性也随着氯化程度的增加而增加，因此随着PCBs的不断应用，在环境中的积累不断增加，到60年代末70年代初污染达到最高峰。之后伴随PCBs的限制和禁用，大气、土壤、水体和动物体内等各种介质中PCBs的含量开始出现大幅度降低，但是其降解速度在逐渐减缓。还有一点值得注意的是，地球上生产的PCBs还有部分在使用，或者被填埋，这些残留物作为一个潜在的污染

源将可能给几代人带来不良影响。

4.2.3 多氯联苯在环境中的迁移转化行为

世界上的PCBs自生产以来估计有一半以上已进入垃圾堆放场或被填埋，它们相当稳定，而且释放很慢，其余的大部分则通过下列途径进入环境：随工业废水进入河流和沿岸水体；从密封系统渗漏或在垃圾场堆放；由于焚化含PCBs的物质而释放到大气中。进入环境中的PCBs由于受气候、生物、水文地质等因素的影响，在不同的环境介质间发生一系列的迁移转化，最终的贮存场所主要是土壤、河流和沿岸水体的底泥^[76]。

4.2.3.1 PCBs 在大气中的转移

PCBs污染最初是在赤道至中纬度地区，然而目前在北极和其它遥远地区都发现了PCBs的“足迹”，这其中大气传输的作用不可轻视。大气沉降是格雷特湖和其它大的水体中PCBs的主要来源。据报道流入苏必利尔湖的PCBs有85%-90%是来自大气沉降，密歇根和Huson湖中的PCBs，其大气沉降贡献也有58%-63%。PCBs在大气中的损失途径主要有两种，一是直接光解和与OH、NO₃等自由基以及O₃作用，这其中尤以OH基的作用最为显著。Anderson等人曾研究了14种PCBs同类物与OH自由基在323-363K温度范围内的反应速率。计算结果表明，PCBs由于OH基引发的反应在大气中的半衰期为2-34天，而且一般每增加一个氯原子，其反应活性就会降低一半。Atlas和Giam估计Aroclor1242在大气中的停留时间约为190天。

Runce等则计算得到2-氯联苯和4-氯联苯在夏季午间的半衰期为10-25h。由此可见，PCBs各同类物的耗损要受到环境因素和其理化性质的影响。估计全世界每年约有0.6%的PCBs由于OH基反应而消失。大气净化PCBs的另一重要途径是雨水冲洗和干、湿沉降。通过这一过程实现了污染物从大气向水体或土壤的转移。疏水性有机物在大气中主要以气态和吸附态两种形式存在。气态和颗粒束缚的PCBs都可以通过干、湿沉降过程(如气相吸附、重力沉降、涡流扩散等)或雨水淋洗到达地球表面。PCBs在气相和颗粒上的分配比例直接影响着它们的去除机理和半衰期。

PCBs的亨利常数比较低，湿沉降别无选择地成为其主要去除机理。Poster等人研究了降雨中有机污染物的浓度和分布。结果表明：雨水中只有9%的PCBs处于真正溶解状态，而80%是束缚在亚微颗粒上的吸附态，由此可以看出，亚微颗粒对雨水冲刷清洗PCBs的重要作用。Falconer等人通过两套实验技术分析了芝加哥城市大气中

PCBs的分布形式，从而证明PCBs在城市气溶胶上的吸附顺序与氯的取代位置有关：多邻<单邻<非邻，这与它们的液相蒸气压相应降低不无关系。除此之外，PCBs在颗粒/气之间的分配系数还与苯环间的二面角有关，共平面型的PCBs更易于颗粒吸附，从而也更易于通过湿沉降从大气中去除。

4.2.3.2 PCBs 在土壤中的迁移

土壤象一个大的仓库，不断地接纳由各种途径输入的PCBs。土壤中的PCBs主要来源于颗粒沉降，有少量来源于污泥作肥料，填埋场的渗漏以及在农药配方中使用的PCBs等。据报道，土壤中的PCBs含量一般比它上面的空气中含量高出10倍以上。若按只存在挥发损失计，Harner等人测得土壤中PCBs的半衰期可达10-20年。但在加拿大的北极地区，尽管温度很低，实验田中PCBs Aroclor(1254和1260)的半衰期也只有1.1年。因而，土壤中PCBs的挥发除与温度有关外，其它环境因素也有一定影响。Haque等人的实验结果表明，PCBs的挥发速率随着温度的升高而升高，但随着土壤中粘土含量和联苯氯化程度的增加而降低。通过对经污泥改良后的实验田中PCBs的持久性和最终归趋进行的研究表明，生物降解和可逆吸附都不能造成PCBs的明显减少，只有挥发过程最有可能是引起PCBs损失的主要途径，尤其对高氯取代的联苯更是如此。在实验室条件下Tucker等人通过4个月的观察，发现Aroclor1061很难随滤过的水从土壤中渗漏出来，特别是含粘土高的土壤。PCBs在不同土壤中的渗滤序列为：砂壤土>粉砂壤土>粉砂粘壤土。对PCBs在土壤中的微观移动起作用的主要是对流，这表明PCBs在土壤中的迁移性很弱。储少岗等人实地测量了典型污染地区土壤中不同深度的PCBs含量，也发现随着土壤深度的增加，PCBs含量迅速降低，有力地证明了这一结论。

4.2.3.3 PCBs 在水中的迁移

PCBs主要通过大气沉降和随工业、城市废水向河、湖、沿岸水体的排放等方式进入水体。由于PCBs是一种疏水性化合物，从而决定了其在水中的主要存在方式，除一小部分溶解外，大部分的PCBs都是附着在悬浮颗粒物上，并且最终将依照颗粒大小以一定的速度沉降到底泥中，然后随之沉积下去。因此底泥中的PCBs含量一般要较上面的水体高一、两个数量级以上。苏必利尔湖水中的PCBs含量自1980年以来，一直以一定的速率递减， Σ PCBs浓度12年间共损失26500kg，这些PCBs又通过迁移转化分散到其它地方。Jeremiason等人对此进行了研究，认为造成这一结果的主要原因是挥发过程的存在。Moza等人用同位素标记方法证明，低氯取代的PCBs更易挥发。除挥发外，底泥沉积一般也被认为是去除PCBs的有效途径。但

若比较湖水中的沉淀通量和底泥的积累量就会发现，真正通过底泥沉积去除的PCBs仅占底泥表面通量的一小部分，颗粒束缚的PCBs大部分都参与到再循环过程中，因此使得PCBs在环境中的迁移转化问题变得更加复杂。Gschwend等学者认为控制疏水性有机化合物在水生环境中归趋的主要过程之一是这些有机物在溶解和吸附状态间的转化。PCBs在颗粒物上的吸附程度与颗粒大小和本身的溶解度成反比，同时与颗粒的有机碳含量成正比。简单的分配模型表明疏水性有机物在天然颗粒物上的吸附过程属于可逆吸附，而且吸附等温线呈线性。但有两组观察结果对此提出了质疑，首先平衡分配系数 K_p 或有机碳吸附系数 K_{oc} 随着固液比的增加而降低，再有就是一些吸附到颗粒上的有机分子不能自由地释放到溶液中，从动力学角度无法解释这一现象。一般有机物在颗粒物上的吸附理论有两种：一种是表面吸附理论，认为有机物在颗粒物上的吸附是物理吸附，吸附规律可用Langmuir方程描述；另一种是分配理论，认为有机物在颗粒物上的吸附是在有机质和水两相间的分配过程，可用有机物的正辛醇 / 水分配系数和在水中的溶解度估算。这两种理论都能较好地解释一些现象，但也有不少争论。目前有关PCBs的吸附行为研究进行较多的是分配理论。疏水性有机物在底泥中的迁移过程主要受有机碳吸附系数 K_{oc} 的影响，系数 K_{oc} 小，则溶解度大，易于迁移，反之 K_{oc} 大，大部分束缚在颗粒物上则不利于迁移。Formica等人利用同位素标记方法测量了PCBs在底泥中的迁移行为，64天后PCBs的迁移深度不超过1cm，说明PCBs的迁移性很弱。随着工业的发展，有越来越多的化学品问世，水中的化学物质也相应越来越复杂。这些共存物质不仅恶化了水质，同时也改变了其它污染物的环境行为。最近有关吸附行为的研究将注意力更多地集中在胶体、共存溶剂、天然有机物、表面活性剂等对疏水性有机物的环境迁移行为的影响上。地球上河流、湖泊和海洋的底部几乎全部为沉积物所覆盖，它构成地球表层系统中的一个重要圈层即沉积层。沉积圈物质的循环与全球环境变化关系密切，它曾经造成某些历史时期大气中氧和二氧化碳含量的急剧变化。底泥中聚集类似PCBs的持久性有机化合物就象定时炸弹一样，在一定条件下会释放出来，造成不可估量的污染。

4.2.3.4 PCBs 在环境中的生物转化

化合物在环境介质中的转化过程是多介质环境的重要行为，对化合物的跨介质迁移会产生重要影响。微生物是环境中化合物生物降解的最重要组成部分。虽然一些高等生物如植物和动物也能代谢某些化合物，但它们对PCBs在环境中的转化作用甚微。PCBs是一类稳定化合物，一般不易被生物降解，尤其是高氯取代的异

构体。但在优势菌种和其它环境适宜条件下, PCBs的生物降解不但可以发生而且速率也会大幅度提高。有关PCBs的生物降解在实验室进行得较多, 它也是近几年的研究热点。Cl原子数<5的PCBs在实验室条件下, 已经证明可以被几种微生物氧化成无机物, 高氯取代(Cl>4)的PCBs在有氧条件下则一般被认为是持久性的。但也有例外: *Alcaligenes* Y42, *Pseudomonas* SP, LB400和*Alcaligenes eutrophus* H850, *Alcaligenes* SP经证明都可以将4-6氯取代物降解。Flanagan等人在受PCBs污染的底泥中检出代谢中间产物氯苯甲酸, 充分证明了环境中PCBs有氧降解的存在。

PCBs的生物降解过程最开始也是最重要的一步是厌氧还原脱氯。Rhee等人认为还原性脱氯反应主要取决于Cl的取代形式而不是取代位置。但也有报道说, 还原性脱氯只发生在某些取代位置处, 这或许与各自的优势菌、反应条件等有关。厌氧条件下的脱氯反应时间一般都比较长, 而且PCBs浓度, 营养物质浓度以及其它物质如表面活性剂的存在等对PCBs的脱氯速率也都有影响。温度不但可以缩短还原时间, 而且对脱氯方式和脱氯程度也有一定影响。理论上PCBs通过无氧-有氧联合处理有可能完全降解成CO₂、H₂O和氯化物等。Fish等人首次在实验室将无氧-有氧两个阶段串联运行, 两天后Aroclor1242即降解81%, Aroclor1254降解35%。实际环境则是一个开放的复杂环境, PCBs的生物转化由于受光、温度、菌种、酸碱度、化学物质及其它物理过程的影响, 速度很缓慢, 相对其它转化过程几乎可以忽略不计, 因此PCBs的污染难以从根本上消除, 它的污染会给整个生态环境带来长期影响。

4.2.4 多氯联苯的降解方法

多氯联苯含氯量较高, 易在动物和人体内积累, 很难代谢, 也极难降解, 进入环境的PCBs会经食物链进入人体, 动物实验证明有致癌性。虽然对人类的致癌性尚有待于深入研究, 但世界卫生组织(WHO)早在19世纪60年代就将其列为1300余种环境致癌、诱突变性有机有毒物的首位。近一个世纪以来PCBs已从多种途径进入水环境, 一般天然水体中含量为几个10⁻⁹, 污染水体中则可达到10⁻⁶级, 而10⁻⁹量级的PCBs就可以对人体造成危害。因此, 如何去除水中的PCBs成为水处理技术中的难题。采用一般的氧化剂如O₃、KMnO₄很难将PCBs氧化降解, 这是由于该类化合物具有超稳定结构, 一般氧化剂对其无能为力^[77]。

4.2.4.1 超声波降解法

近年来,日本有关科研人员采用超声波降解多氯联苯取得良好效果。强超声波可在溶液中引发空化效应产生浓度在 10^{-7}mol/L 左右的 OH^\cdot 自由基, OH^\cdot 自由基在水溶液中能将PCBs氧化降解为气态物质如 HCl 、 CO_2 和 H_2O 等,氧化能力仅次于 F_2 ,目前这一高效方法正着手于工业。

4.2.4.2 光催化降解法

自1976年S. N. Frank等开展半导体催化光解水中污染物的试验后,该项工作日益为人们所重视。20年来各国科学工作者不断辛勤探索,已取得了不少进展。但从总体上看,此项工作尚处于初期实验阶段。目前光催化降解催化剂多数是一些氧化物和硫化物,如常用的 TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 、 SnO_2 和 WO_3 等,这类物质都具有半导体特性。在光照下,半导体表面产生的大量氢氧游离基 OH^\cdot 作为强氧化剂,与有机物反应并使之氧化,实现光能与化学能之间的转化,起到光降解水中有机污染物的作用。光催化降解多氯联苯的历程虽有一些假说,但不管是哪种说法,在半导体催化剂表面直接参与作用的总是 OH^\cdot ,光解产物总是 HCl 、 CO_2 和 H_2O 等。半导体光催化技术因其简易,清洁及价廉等原因,有关研究正在不断向广度和深度发展。在应用上,很多研究者在研制新型反应器及如何充分利用阳光能源方面做出不断努力。可以预计,在不久的将来,光催化降解水中多氯联苯等有机污染物的技术必将在环境保护领域发挥重要作用。

4.2.5 多氯联苯分析方法

PCBs同类物和异构体的数目繁多,结构类似。但是结构上的微小差别有时却能造成它们环境行为的巨大差异,早先测定PCBs的方法例如各峰加和、特征峰定量等已远不能满足当前PCBs的毒理和迁移等方面的研究。因此有关前沿研究要求PCBs的分析必须由测定总量的水平提高到测定同类物和异构体的水平上。环境样品中的PCBs组分分析尽管涉及多种不同的方法和手段,如薄层色谱法(TLC)、高效液相色谱法(HPLC)、超临界色谱法(SFC)、凝胶色谱法(GPC)、红外光谱法和质谱法(MS)等。但是经简单前处理分析后的气相色谱法仍是目前最常用的分离测定方法。这主要是由气相色谱的高分离效率和灵敏度所决定的。Mullin等人合成了209种PCBs同类物和异构体,并测定了它们的核磁数据、在毛细管柱上的相对保留时间及在电子捕获检测器上的响应因子,这使直接比较色谱信息检测成为可能。气

相色谱测定PCBs所用检测器一般是对电负性强的化合物具有高选择性、高灵敏度的电子捕获检测器。

PCBs组分复杂，不易定性和定量。Chu等人根据PCBs在GC—ECD的保留时间，利用非等间隔保留指数对PCBs进行了很好的定性，经证明该方法具有广泛的适用性。利用负离子化学电离质谱(NICIMS)也可以较好地满足实际样品中痕量PCBs的分析测定需要。不过，就目前的信息来看，利用质谱信息和气相色谱保留数据仍是对PCBs同类物和异构体进行分析的最有效方法。

水生系统是PAHs、PCBs等一类疏水性有机化合物参与地球化学循环的重要贮存器。随着第一污染源的消失，它们有可能作为第二污染源将过去贮存的PCBs再次释放到环境中，更为严重的是环境中沉积的PCBs会不断地扩散到海洋中，从而导致部分海域生物种群减少，加剧其对生态环境的破坏。PCBs的危害已是毋庸置疑的，有关PCBs的研究还需进一步地深入了解其环境行为和归趋，并大力加强风险评价工作，以降低其对生态环境的影响，这已成为21世纪的优选研究领域之一。

国际上许多机构已建立了PCBs分析的标准方法，不同的样品基体前处理过程有一些差异，但主要的分析程序都包括采样、提取、净化、仪器检测、数据处理、质量控制和质量保证几个部分。国内关于PCBs的采样、提取、净化的文章已有详细的综述，以下将从定性、定量方面进行讨论^[90-92]。

4.2.5.1 分离和定性

早期PCBs的分析沿用了60年代有机氯农药的分析方法，试用过许多不同种类的仪器和分析手段，实际多应用GC / ECD及GC / MS法。GC的分离系统分为填充柱和毛细管色谱柱，填充柱容量大，快速简单，测PCBs总量时仍可应用。熔融玻璃毛细管柱分离效率高而得到广泛的应用，虽然单一的毛细管柱还不能分离全部209种PCBs组分，但包含共流出的PCBs组分的色谱峰数目和干扰都已降到很低的程度。有人利用毛细管柱进行PCBs单一组分的分离分析，如Boewadt等采用CP SiL-8型和HT-5型两种毛细管柱联合分离PCBs。用ECD作检测器，可以检测84种PCBs的单一组分，用MS作检测器，可以检测108种。Larsen将5种固定相极性不同的毛细管柱联合使用，可分离140种PCBs的单一组分，并且在此基础上提出了利用多维色谱最后实现将所有209种PCBs组分完全分离的可能性。由于PCBs的组分复杂，因此给PCBs的定性工作带来很大的困难，在实际测定中GC的保留值是定性的依据，使用内标可以获得相对保留值，双柱分析和进行数据校正也可以提高定性的可信度，而当质谱被作为GC的检测器时，除了保留时间外，又增加了PCBs的特

征离子(一般取3个特征离子)及氯同位素峰丰度信息,提供了更可信的结果。氯原子数不同的质量色谱使PCB同系物的分析成为可能,质谱的电离方式可以采用电子轰击(EI)或正负化学电离(CI)。高分辨质谱(HRMS)或质谱/质谱(MS/MS)与HRGC的联结方法被认为是最佳的异构体分离和定性手段。

4.2.5.2 定量方法

各种样品中的PCBs的定量方法很多,由于PCBs是复杂混合物,目前工业应用的不同品牌PCBs是由20-60个同族体组成的混合物,PCBs各同族体在环境和生物体内的降解代谢速率不一,样品中残留的PCBs同族体组成不太可能和商品PCBs完全一致。对样品中所有PCBs同族体作定量是不可能的,目前国内外制定的PCBs环境标准都是总量,而定量总残留一直很难办,不同实验室测定同一样品经常得到不同的结果。分析化学家利用PCBs混合物样品与商品PCBs相似性设计了替换定量方法,当样品与标样的“指纹”相似时,一般应用商品PCBs如Aroclor1260、1254、1242等作为标样来计算环境样品中商品PCBs的含量。但相似性偏离时,此种定量方法可信度下降。此外也有用脱氯或全氯化法测PCBs的总量。主要的定量方法有Webb与McCall在1973年创立的“各峰和”法以及Sawyer所推荐的总面积法。早期的PCBs分析都采用PGC/ECD法测总量,其中“各峰和”法以其适用性强、定量结果较准确而得到美国EPA的推荐。1982年蒋可等详细介绍了Webb的“各峰和”法并建立了以国产商品PCBs为标样的相应PGC/ECD及PGC/MS法。1990年Erickson等认为Webb的“各峰和”法仍是测定PCBs残留总量较满意的简便方法。80年代初GC/MS的普及使同系物定量成为可能。从理论上讲,此种方法是较“各峰和”法更为准确的方法。

4.2.6 多氯联苯研究存在的主要问题

作为持久性有机污染物,PCBs的危害已是毋庸置疑。有关PCBs的研究虽纷繁复杂,但卓有成效、真正应用于实践的并不多见,尤其是对PCBs在环境中转移的研究和预测判断工作尚有欠缺。如将活性炭吸附和多相催化加氢及等离子体技术结合应用于PCBs的处理,不失为一种绿色的PCBs降解方法。鉴于PCBs的高稳定性,即使它的污染源被彻底切断,其残留仍会长期滞留于环境中,因此开发和利用对环境友好的PCBs替代品应是今后发展的方向,这也是解决持久性有机污染物、保护环境的根本所在。

5 特定有机污染物指标检测试验

5.1 多环芳烃类物质的浸泡和淋溶水样检测试验

本文采用静态浸泡和动态淋溶试验方法，分别模拟后期采空区完全饱水条件和填充初期的少量顶板水淋滤条件，以美国 EPA 优先控制的 16 种多环芳烃为目标污染物，采用固相萃取（SPE）—气相色谱/质谱（GC/MS）联用检测技术，对两个矿区的煤矸石矿井填充时对地下水的特定有机污染进行研究。

5.1.1 模拟试验

5.1.1.1 采样及预处理

所用水样为平顶山十二矿和焦作演马矿矿井水。采集水样到实验室后，加入甲醇溶液（约为水样的 1%），加入硫酸（1: 1，V/V）将水样 pH 调节至 3 左右。在矸石山上均匀布点，分别在距表面深 0.5m、1m 及 1.5m 等处，各采 3kg 汇集，用破碎机粉碎，混匀后采用“四分法”缩分，并在 105℃干燥 24h，装瓶后即作为煤矸石样。

5.1.1.2 静态浸泡试验

称取煤矸石原样 800g，置入容器中，加入底板水，根据国家固体废物浸出毒性浸出方法（GB5086-1997），本次试验的固液比采取 1:10。将容器盖盖上密封，定期搅拌，每 24 小时取样一次，每次取上层清液 1000ml，将上层清液用玻璃纤维滤纸过滤，而后以孔径为 0.45μm 滤膜过滤，得到待测浸出液。

5.1.1.3 动态淋溶试验

试验装置如图 3-1 所示。将 2kg 煤矸石样装入内径为 5.0 cm 长为 60cm 的 PVC 管，调节输液器调节阀控制淋滤液流速，模拟矿井顶板水淋滴水量定量加注矿井水。取样时段间隔为 4、8、12、24、48、48 小时，用玻璃纤维滤纸过滤，而后以孔径为 0.45μm 滤膜过滤，得到待测淋溶液。

5.1.2 分析试验

固相萃取(SPE)作为一种新型的样品处理技术已广泛用于水中痕量有机污染物的富集^[83, 84], 在很大程度上弥补了传统预处理方法的不足, 能更好地分离、富集待测物质。

应用GC-MS分析水中痕量有机物, 其中相当部分的研究是利用GC-MS定性优势, 侧重于定性分析和归类, 并探讨有机污染物的来源^[85, 86]。而应用质谱的选择离子(SIM)检测方式对SPE富集水样中痕量的PAHs进行分析又具有良好的定量性能^[87], 因此我们选择了GC-MS方法进行PAHs的分析研究。

5.1.2.1 仪器与试剂

仪器: 美国 Finnigan 公司 Trace 2000-GC-MS 气象色谱/质谱联用仪; DB-5 MS 30m×0.32mm×0.25μm 弹性石英毛细管柱; 美国 Applied—Separation 公司 Speed C₁₈ 固相萃取柱 (6ml, 500mg); 德国 BÜCHI Rotavapor R-200 旋转蒸发仪。

主要试剂: 16 种 PAHs 目标分析物的混合标样购于美国 Sigma 公司: 萘 1071mg·L⁻¹、苊 2154mg·L⁻¹、二氢苊 106.3 mg·L⁻¹、芴 105.9mg·L⁻¹、菲 107.1mg·L⁻¹、蒽 219.6mg·L⁻¹、荧蒽 217.4mg·L⁻¹、芘 108.8mg·L⁻¹、苯并(a)蒽 108.5mg·L⁻¹、屈 216.9mg·L⁻¹、苯并(b)荧蒽 218.3mg·L⁻¹、苯并(k)荧蒽 215.1mg·L⁻¹、苯并(a)芘 105.7mg·L⁻¹、茚并(1,2,3-cd)芘 107.6mg·L⁻¹、二苯并(a,h)蒽 107.8mg·L⁻¹、苯并(g,h,i)芘 107.9mg·L⁻¹; 乙酸乙脂及甲醇为国产色谱纯级试剂(天津康科德公司), 用旋转蒸发仪重蒸两次去除杂质及水, 做 GC/MS 空白分析(不出杂峰); 超纯水。

5.1.2.2 固相萃取

本文采用固相萃取(SPE)方法对所采集水样中的多环芳烃(PAHs)类物质进行富集处理^[81]。所用 6ml C₁₈ 固相萃取柱购于美国 Applied—Separation 公司(内装 C₁₈ 填料 500mg)。处理过程如下:

(1) Speed C₁₈ 固相萃取柱的活化: 先往萃取柱中加入 5ml 乙酸乙脂, 用真空泵抽至液面与固相物质持平, 再依次加入 5ml 甲醇、2×5ml 超纯水, 进行同样操作。注: 这一过程中不允许抽干填料。

(2) 上样: 水样以 6ml/min 的流速通过萃取柱, 抽空, 弃去流出液;

(3) 淋洗: 往柱中加入 3ml 甲醇/水(体积比 1:1), 待其全部流出后维持抽

空 1min, 弃去流出液, 通高纯氮气干燥 5min;

(4) 洗脱: 往柱中加入 3ml 乙酸乙脂, 抽空, 用乙酸乙脂润洗过的氮吹瓶收集洗脱液, 经高纯氮气吹扫浓缩至 1ml, 待测。

5.1.2.3 GC/MS 分析

(1) 仪器调试

进样前需用标准检查液(全氟三丁胺)对气质联机的性能进行调谐, 直至生成调谐报告满足要求, 即仪器性能符合要求。

(2) 气相色谱-质谱条件

色谱条件: 进样口温度 280℃; 采用程序升温, 初始温度 40℃, 保持 1min, 以 25℃/min 升温至 70℃, 保持 3.00min, 再以 10.00℃/min 升温至 300℃, 保持 7.00min; 以高纯氮气(99.999%)为载气, 载气流速 1.0ml/min; 不分流进样 1μl。

质谱参数: 以电子轰击模式, 轰击电压 70eV, 离子源温度 200℃, 传输线温度 280℃; 全扫描(scan)范围 M/Z 45~450。

(3) PAHs 的分离与测定

依照 5.1.2.3.2 中所列的色谱条件和质谱参数, 用 SCAN 全扫描方式对标样中 16 种 PAHs 目标物质进行扫描, 得到其总离子流图(TIC)(见图 5-1)。根据各多环芳烃物质的保留时间, 并检索 NIST 质谱图确定各待测物质在选择离子扫描方式(SIM)下的采集时间和特征离子(如表 5-1 所示), 对 16 种待测 PAHs 物质进行定性分析。各 PAHs 物质检出限的确定, 以在 SIM 扫描方式下取 3 倍信噪比计算, 结果列于表 5-1。

(4) 标准工作曲线的绘制

以乙酸乙脂为溶剂, 将 16 种 PAHs 标准混标溶液分别稀释 100、1000、10000 倍进行平行测定, 得到的定量标准曲线的线性回归方程和相关系数如表 5-2 所示。

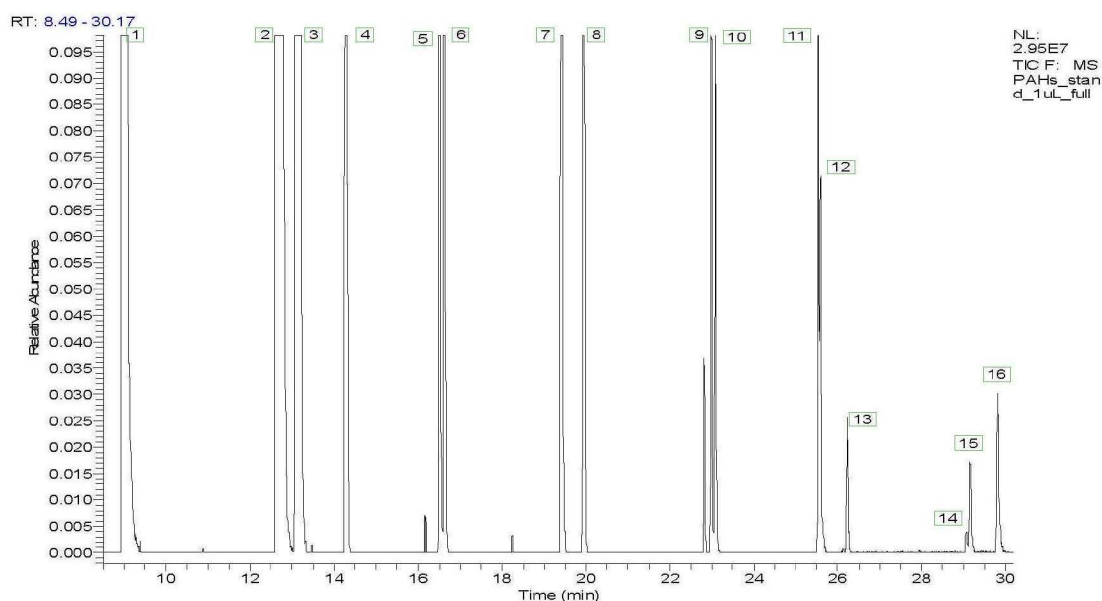


图 5-1 多环芳烃标准总离子流图

Fig. 5-1 TIC of PAHs standards

1.萘; 2.苊; 3.二氢苊; 4.芴; 5.菲; 6.蒽; 7.荧蒽; 8.芘; 9.苯并(a)蒽; 10.屈; 11.苯并(b)荧蒽; 12.苯并(k)荧蒽; 13.苯并(a)芘; 14.茚并(1,2,3-cd)芘; 15.二苯并(a,h)蒽; 16.苯并(g,h,i)芘

表 5-1. 16 种 PAHs 目标物质的采集时间、特征离子和方法检出限

Tab. 5-1 The retention time, characteristic ions and detection limits of PAHs

PAHs	分子式	分子量	环数	采集时间/min	特征离子 (M/Z)			检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
1	C_{10}H_8	128.18	2	9.04	128	126	102	0.018
2	C_{12}H_8	152.20	3	12.68	152	151	153	0.013
3	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	154.20	3	13.17	154	152	151	0.014
4	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$	166.23	3	14.3	166	165	163	0.016
5	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178.24	3	16.51	178	176	179	0.018
6	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178.24	3	16.61	178	176	179	0.009
7	C_{10}H_8	202.26	4	19.42	202	200	203	0.011
8	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	202.26	4	19.94	202	200	203	0.011
9	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	228.30	4	22.98	228	226	229	0.012
10	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	228.30	4	23.08	228	226	229	0.006
11	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252.32	5	25.54	252	250	126	0.013
12	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252.32	5	25.59	252	250	126	0.009
13	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252.32	5	26.23	252	250	126	0.007
14	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	276.34	6	29.06	276	277	274	0.021
15	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	278.35	5	29.15	278	276	279	0.019
16	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	276.34	6	29.82	276	277	274	0.024

注：各 PAHs 名称见图 5-1。

表 5-2. 16 种 PAHs 待测物的线性回归方程和相关系数
Tab.5-2 Equations of linear regression and correlation coefficients of PAHs

PAHs	线性回归方程	相关系数
1	Conc=1E-05(Area)+0.0846	0.9999
2	Conc=2E-05(Area)+0.2366	0.9997
3	Conc=3E-06(Area)+0.0114	0.9998
4	Conc=8E-06(Area)-0.224	0.9991
5	Conc=2E-05(Area)-0.691	0.9996
6	Conc=7E-05(Area)-0.6906	0.9985
7	Conc=9E-05(Area)-0.3673	0.9997
8	Conc=9E-05(Area)-0.167	0.9997
9	Conc=1E-04(Area)-0.3581	0.9995
10	Conc=2E-04(Area)-0.6803	0.9991
11	Conc=8E-05(Area)-0.7005	0.9989
12	Conc=3E-04(Area)-0.6076	0.9963
13	Conc=1E-04(Area)-0.3435	0.9992
14	Conc=2E-04(Area)-0.3876	0.9981
15	Conc=1E-04(Area)-0.3349	0.9972
16	Conc=9E-05(Area)-0.2585	0.9994

由表 5-2 可以看出，各待测组分的实测浓度与峰面积的线性相关性良好，相关系数在 0.9963~0.9999。

(5) 方法的准确度和精密度

通过样品加标回收率的计算，确定了本分析方法的准确度及精密度。16 种 PAHs 物质的平均回收率在 72%~117%之间，相对标准偏差低于 20%，满足了 U.S EPA625 方法对分析准确度及精密度的要求。

5.1.3 试验数据与图表分析

5.1.3.1 样品测定结果

实际淋溶及浸泡样品中多环芳烃物质的测定结果见表 5-3。

表 5-3 煤矸石淋溶及浸泡液测定结果 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Tab.5-3 The concentrations of PAHs in gangues from leaching and immersion experiments

PAHs 样品名	萘	苊	二氢苊	芴	菲	蒽	荧蒽	总量
焦顶板水	0.000180	0.0000876	<14E-06	0.000691	0.00651*		<11E-06	0.00747
焦底板水	0.0000637	0.000155	<14E-06	0.00120	0.00690*		<11E-06	0.00831
平原水样	0.0000773	0.000200	<14E-06	0.00154	0.00344*		<11E-06	0.00526
焦淋矸 1	0.000105	0.000899	<14E-06	0.00263	0.0125*		<11E-06	0.0162
焦淋矸 2	0.0000677	0.000132	<14E-06	0.00159	0.0117*		<11E-06	0.0135
焦淋矸 3	0.0000694	0.000121	<14E-06	0.00199	0.0158*		<11E-06	0.0180
焦淋矸 4	0.0000904	<13E-06	<14E-06	0.00138	0.0299	0.0112	0.0188	0.0613
焦淋矸 5	0.0000663	0.000141	<14E-06	0.00292	0.0186*		<11E-06	0.0217
焦淋矸 6	0.0000632	0.000167	<14E-06	0.00179	0.0158*		<11E-06	0.0178
焦浸矸 1	0.0000514	0.000131	<14E-06	0.00169	0.00615*		<11E-06	0.00802
焦浸矸 2	0.0000546	0.000136	<14E-06	0.00114	0.0279*		0.0166	0.0458
焦浸矸 3	0.000133	0.000360	<14E-06	0.00356	0.0184*		<11E-06	0.0224
焦浸矸 4	0.0000794	0.000278	<14E-06	0.00229	0.0146*		<11E-06	0.0173
焦浸矸 5	0.0000902	0.000213	<14E-06	0.00168	0.0106*		<11E-06	0.0126
焦浸矸 6	<18E-06	<13E-06	<14E-06	0.00144	0.00976*		<11E-06	0.0112
平淋矸 1	0.000103	0.000887	<14E-06	0.00268	0.0202*		<11E-06	0.0239
平淋矸 2	0.000128	0.000287	<14E-06	0.00341	0.0251*		<11E-06	0.0290
平淋矸 3	0.000119	0.000101	<14E-06	0.00917	0.0598*		<11E-06	0.0692
平淋矸 4	0.000135	0.000483	<14E-06	0.00548	0.0488*		0.00134	0.0562
平淋矸 5	0.0000507	<13E-06	<14E-06	0.000415	0.00371*		<11E-06	0.00418
平淋矸 6	0.000153	0.000167	<14E-06	0.00114	0.00288*		<11E-06	0.00434
平浸矸 1	0.0000851	0.000163	<14E-06	0.000837	0.00523	0.00365	<11E-06	0.00997
平浸矸 2	0.0000719	0.000166	<14E-06	0.00107	0.00552	0.00363	<11E-06	0.0105
平浸矸 3	0.000131	0.000316	<14E-06	0.00304	0.0181*		0.000771	0.0224
平浸矸 4	0.0000765	0.000220	<14E-06	0.00221	0.0123*		<11E-06	0.0148
平浸矸 5	0.0000809	0.000129	<14E-06	0.00166	0.0137*		<11E-06	0.0156
平浸矸 6	0.0000967	0.000180	<14E-06	0.00145	0.0126*		<11E-06	0.0142

注：*表示菲和蒽的总量；苊、苯并(a)苊、屈、苯并(b)苊、苯并(k)苊、苯并(a)苊、茚并(1,2,3-cd)苊、二苯并(a,h)苊、苯并(g,h,i)苊的含量均小于其检出限。

由表 5-3 中各实测数据可以看出：

(1) 焦作顶板水、底板水以及平顶山水样（混合水样）中主要含有的多环芳烃类物质是萘、苊、芴、菲和蒽，均为 4 环以下的 PAHs（无明显致癌效应）。三种水样中的五种低环数多环芳烃物质的总量浓度分别为 0.00747、0.00831、0.00526 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，其中菲和蒽的总含量较高，分别为 0.00651、0.00690、0.00344 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，是主要污染物质，应给予一定重视。

(2) 焦作煤矸石淋溶和浸泡液中主要的 PAHs 物质是萘、苊、芴、菲、蒽和

荧蒽，荧蒽含量最大值为 $0.0188\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，超出城市供水水质标准 CJ/T206—2005 的限值 ($0.002\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 要求；除荧蒽外，含量较高的物质仍为菲和蒽（约占总量的百分之六十到八十）；淋溶液中六种物质总量的最大值为 $0.0613\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，浸泡液中六种物质总量最大值为 $0.0458\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，说明煤矸石中的 PAHs 向水体中有所迁移，且淋溶过程污染程度相对较大。

(3) 平顶山煤矸石淋溶和浸泡液中主要的 PAHs 物质是萘、苊、芴、菲、蒽和荧蒽，其中荧蒽最大含量为 0.00134 ，两地相比较污染程度较轻；此外，含量较高的物质仍为菲和蒽；淋溶液中六种物质总量最大值为 $0.0692\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，浸泡液中六种物质总量最大值为 $0.0224\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

5.1.3.2 淋溶、浸泡试验 PAHs 溶出规律分析

图 5-2、图 5-3 分别为两地煤矸石中 PAHs 的溶出特征曲线：

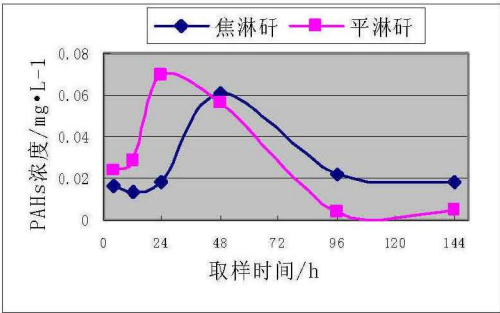


图 5-2 煤矸石中 PAHs 淋溶变化趋势
Fig. 5-2 The stream of change of PAHs of gangues in leaching experiment

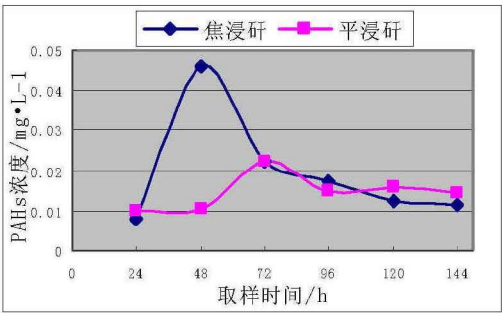


图 5-3 煤矸石中 PAHs 浸泡变化趋势
Fig. 5-3 The stream of change of PAHs of gangues in immersion experiment

由图 5-2 可以看出：两地煤矸石淋溶试验过程中，PAHs 溶出量先快速增大，增至最大值后，逐渐减小到与本低水样值接近的稳定水平；最大值出现在 24~48h 内。由图 5-3 可以看出：两地煤矸石浸泡试验过程中，PAHs 溶出量先增大、后减小，最后趋于稳定；最大值出现在 48~72h 内。

5.1.4 结论

(1) 对河南省焦作和平顶山两大矿区的煤矸石溶出液中多环芳烃的测定结果表明：主要检测出的 PAHs 物质是萘、苊、芴、菲、蒽，均为 4 环以下的多环芳烃类物质，其中菲和蒽这两种同分异构体的总含量较高，占检出物质总量的 46~95%，需要给予一定的重视；荧蒽在焦作矸石、平顶山矸石浸出液中个别有检出，

特别是焦作演马矿煤矸石淋溶液中荧蒽个别含量比较高，填充时需要进行一定的控制；其他 4 环以上的 PAHs 的含量均低于检出限，不会对水质产生明显危害。

(2) 从以上各淋溶、浸泡试验 PAHs 溶出特性曲线可以了解到，PAHs 从煤矸石中的溶出有相当的规律性，基本呈现先增后减，最后稳定的趋势，淋溶液中 PAHs 的含量要高于浸泡液。说明 PAHs 能够从矸石中迁移至水体中，对水环境产生影响。

5.2 多氯联苯类物质的浸泡和淋溶水样检测试验

采用浸泡和淋溶试验方法，以 7 种有代表性的多氯联苯类物质（PCB28-2,4,4'-CB，PCB52-2,2',5,5'-CB，PCB101-2,2',4,5,5'-CB，PCB118-2,3',4,4',5-CB，PCB138-2,2',3,4,4',5'-CB，PCB153-2,2',4,4',5,5'-CB，PCB180-2,2',3,4,4',5,5'-CB）为目标污染物，采用固相萃取（SPE）—气相色谱/电子捕获检测器（GC/ECD）方法，对研究区的煤矸石在矿井填充过程中对地下水的特定有机污染影响进行了研究。

5.2.1 模拟试验

由于采样方法、预处理方法以及浸泡和淋溶装置结构设计与检测特定有机物 PAHs 时的试验方法一致，所以在此不再赘述。以下重点介绍分析试验的过程。

5.2.2 分析试验

5.2.2.1 仪器与试剂

GC—ECD：日本岛津 GC—17A 气相色谱仪，ECD 检测器；毛细管色谱柱：30m × 0.25mm × 0.25μm，BP5（5%苯基 95%二甲基聚硅氧烷）为固定相；载气：高纯氮气（纯度 > 99.99%）。

7 种多氯联苯混标标准溶液购于国家标准物质研究中心，其浓度分别为：PCB28 200ppb，PCB52 201ppb，PCB101 203ppb，PCB118 203ppb，PCB138 204ppb，PCB153 204ppb，PCB180 203ppb（异辛烷为溶剂）。

5.2.2.2 固相萃取

采用固相萃取（SPE）方法对 PCBs 进行富集处理^[8]，过程同 PAHs。

5.2.2.3 GC/ECD 分析

(1) 色谱条件

进样口温度：260℃；程序升温：50℃ (0.8min) 15℃/min 240℃ (1min) 2℃/min 280℃ (5min)；ECD 检测器温度：300℃；载气 (N₂)：柱前压 90Kpa，流速 30cm/s，流量 1.3ml/min，分流比 1:30；进样量：3 μl。

(2) PCBs 的定性及定量分析

应用上述色谱条件，对标准物质进行色谱分析，得到 7 种 PCBs 标准物质色谱图 (图 5-4)，可看出 7 种标准物质分离情况良好。根据标准色谱图中各组分的保留时间，对实际样品中的待测物质进行定性分析。用作定性的保留时间宽度范围，确定为当天测定标准的实际保留时间±0.05~0.1min。

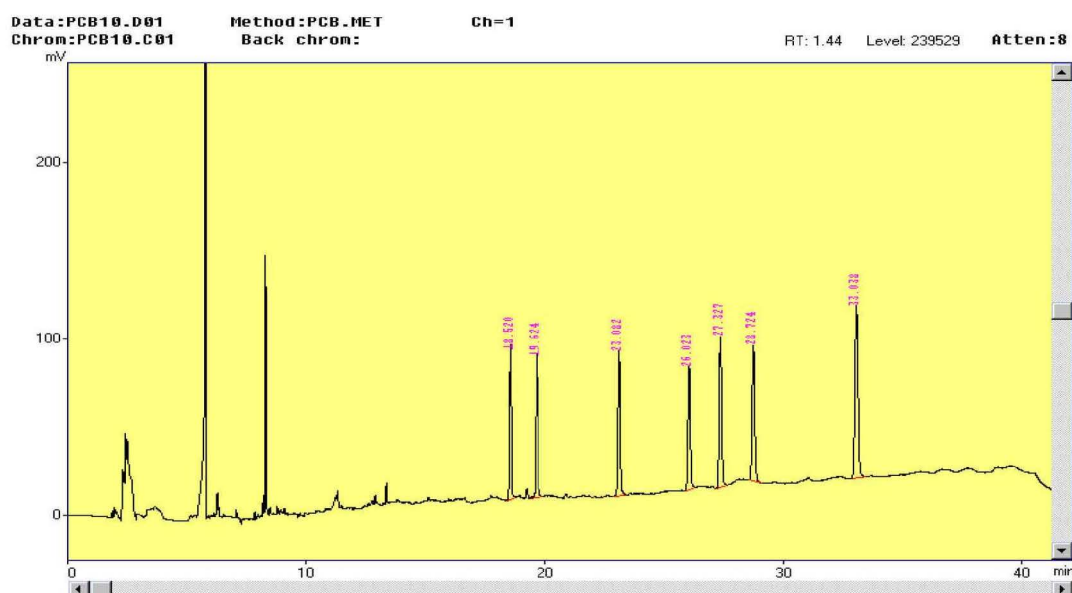


图 5-4 PCBs 标样 GC/ECD 色谱图

Fig. 5-4 Chromatogram of PCBs standards under GC/ECD

采用标准工作液单点外标峰面积法对待测组分进行定量分析，各待测组分实际浓度 C_i 的计算如下式：

$$C_i = C_{\text{标}} \times A_i / A_{\text{标}} / L$$

式中： $C_{\text{标}}$ 为标准物质浓度， A_i 和 $A_{\text{标}}$ 分别为待测组分峰面积和标准物质峰面积， L 为实际水样浓缩倍数。

(3) 方法的准确度和精密度

在 1L 已测定 PCBs 本底的水样中加入 2ml 回收率测定液 (浓度: PCB28 200ppb, PCB52 201ppb, PCB101 203ppb, PCB118 203ppb, PCB138 204ppb, PCB153 204ppb, PCB180 203ppb)，平行测定 3 次，所得平均回收率及标准偏差见表 5-4。方法检

出限的确定以 3 倍信噪比计算，为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。

表 5-4 加标回收率测定结果

Tab.5-4 The results of recovery and standard deviation

PCBs	加标量 (ppb)	回收率	平均回收率	标准偏差
PCB28	200	84.4%	79.6%	82.9%
PCB52	201	92.6%	74.4%	83.2%
PCB101	203	110%	109.6%	88.5%
PCB118	203	93.6%	82.8%	89.7%
PCB138	204	89.3%	72.6%	81%
PCB153	204	87.4%	83.6%	79%
PCB180	203	89.4%	90.6%	81.3%

5.2.3 试验数据与图表分析

5.2.3.1 样品测定结果

样品测定结果见表 5-5。

表 5-5 淋溶及浸泡样品中多氯联苯类物质的测定结果/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Tab. 5-5 The concentrations of PCBs in samples from leaching and immersion experiments

样品名	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180	总量
焦原顶	2.34	—	66.5	26.1	42.8	—	—	138
焦原底	10.9	—	—	38.5	56.9	—	—	106
平原样	34.2	—	—	42.0	68.4	—	—	145
焦淋研 1	66.8	—	147	10.9	7.01	45.8	—	278
焦淋研 2	49.1	—	132	71.9	127	36.2	—	417
焦淋研 3	96.6	—	105	67.7	116	23.7	—	408
焦淋研 4	76.6	—	122	34.1	118	53.5	—	404
焦淋研 5	41.3	—	143	49.2	130	11.6	—	374
焦淋研 6	9.40	12.4	82.2	11.6	55.0	45.4	—	175
焦浸研 1	50.5	—	—	52.3	85.0	86.2	—	274
焦浸研 2	45.3	4.56	—	50.6	79.8	67.9	—	248
焦浸研 3	44.8	20.3	—	74.7	124	22.3	—	286
焦浸研 4	78.8	16.2	—	50.2	79.0	48.2	—	272
焦浸研 5	41.0	—	—	60.2	89.7	16.4	—	207
焦浸研 6	28.8	—	—	45.7	82.6	38.0	—	195
平淋研 1	79.9	—	—	97.1	148	—	—	325
平淋研 2	52.8	13.8	—	73.0	111	—	—	251
平淋研 3	16.4	47.4	—	65.1	116	—	—	245
平淋研 4	68.3	76.9	—	20.8	58.3	—	—	163
平淋研 5	43.4	19.5	—	46.4	90.5	—	—	200
平淋研 6	34.0	17.7	—	52.3	91.0	—	—	195
平浸研 1	89.3	10.2	—	47.8	70.8	—	—	218

平浸矸 2	28.8	46.2	—	50.6	85.4	—	—	169
平浸矸 3	24.0	—	—	36.7	74.2	—	—	135
平浸矸 4	19.7	10.7	—	46.7	77.0	—	—	154
平浸矸 5	20.5	17.7	—	258	61.2	—	—	358
平浸矸 6	43.6	11.9	—	36.4	49.3	—	—	102

由以上各样品测定结果可以看出：

(1) 焦作顶板水、底板水以及平顶山原水样中主要含有 3 氯、5 氯和 6 氯代联苯，PCBs 总含量分别为 13.8×10^{-5} 、 10.6×10^{-5} 、 14.5×10^{-5} mg/L，均低于我国生活饮用水卫生标准 GB5749—2005 及美国 EPA National Primary Drinking Water Standards 对 PCBs 总量的限值标准 (0.0005mg/L)。其中焦作底板水和平顶山原水样中含量相对较高的是 6 氯代联苯 PCB153，而焦作顶板水中 5 氯及 6 氯代联苯含量均较高。

(2) 焦作煤矸石淋溶和浸泡液中主要含有 3 氯、4 氯、5 氯和 6 氯代联苯；淋溶液中含量较高的是 PCB101 和 PCB153，其最大含量分别为 14.7×10^{-5} 、 13.0×10^{-5} mg/L，淋溶液中 PCBs 总量最大值为 41.7×10^{-5} mg/L。浸泡液中含量较高的是 PCB118 和 PCB153，其最大含量分别为 7.47×10^{-5} 、 12.4×10^{-5} mg/L，浸泡液中 PCBs 总量最大值为 28.6×10^{-5} mg/L。

(3) 平顶山煤矸石淋溶和浸泡液中主要含有 3 氯、4 氯、5 氯和 6 氯代联苯；淋溶液中含量较高的是 PCB118 和 PCB153，其最大含量分别为 9.71×10^{-5} 、 14.8×10^{-5} mg/L，淋溶液中 PCBs 总量最大值为 32.5×10^{-5} mg/L。浸泡液中含量较高的也是 PCB118 和 PCB153，其最大含量分别为 25.8×10^{-5} 、 8.54×10^{-5} mg/L，浸泡液中 PCBs 总量最大值为 35.8×10^{-5} mg/L。

5.2.3.2 浸泡、淋溶试验 PCBs 溶出规律分析

下图为两地煤矸石分别在浸泡和淋溶试验中的 PCBs 溶出特征曲线：

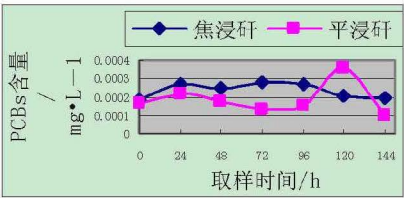


图 5-7 煤矸石中 PCBs 浸泡变化趋势
Fig. 5-7 The stream of change of PCBs of gangues in e immersion xperiment

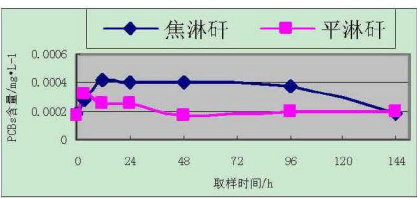


图 5-8 煤矸石中 PCBs 淋溶变化趋势
Fig. 5-8 The stream of change of PCBs of gangues in leaching experiment

可以看出：两地煤矸石浸泡试验过程中，PCBs 溶出量基本上在 0.0001～

0.0004 mg/L 之间微小波动（120h 取样的测试结果可能是奇异点，有较大误差）；两地煤矸石淋溶试验过程中，PCBs 溶出量先增大，然后逐渐减小稳定到与本底水样值接近的水平。

5.2.4 结论

（1）综上所述，对焦作和平顶山两地煤矸石淋溶和浸泡试验溶出液中多氯联苯类物质的测定结果表明：在井下填充过程中，煤矸石中的 PCBs 能够迁移到水体中；溶出液中主要的 PCBs 物质是 3 氯、4 氯、5 氯和 6 氯代联苯，与相关文献报道比较接近。

（2）对照两地煤矸石溶出液测定结果可以看出：淋溶液中 PCBs 的含量要高于浸泡液。PCBs 总含量均低于我国生活饮用水卫生标准 GB5749—2005 及美国 EPA National Primary Drinking Water Standards 对 PCBs 总量的限值标准(0.0005mg/L)，其中 PCB118 和 PCB153 的含量相对较高，需要给予一定的重视。

6 多元统计分析及综合评价模型的建立

多元统计是数理统计学的一个重要的分支，具有很强的应用性，它在自然科学、社会科学和经济学中都得到了越来越广泛的应用，是一种非常有用的数据处理方法。特别是在对于检测数据量比较的大大的情况下，从所研究的实际现象中抽象出若干带有规律性的东西，构成某种程度上简化了的数学模型，进行分析和评价工作，然后再用以研究和分析复杂的自然现象。

综合评价^[89]作为专业名词有较为通俗的意义，简单地说，就是对客观事物以不同侧面所得到的数据作总的评价。综合评价的研究对象通常是自然、社会、经济等领域中的同类事物(横向)或同一事物在不同时期的表现(纵向)。从数学的角度来看，综合评价就是建立一种从高维空间到低维空间的映射，这种映射能保持样本在高维空间的某种“结构”，其中最明显的是与“序”有关的结构，因为综合评价的目的往往与排序分不开的。

由于多元统计分析涉及到十分复杂的矩阵运算，一般统计软件如 SPSS (Statistical Package for the Social Science) 可以按照研究方法和研究目的的需要，直接得出所需分析结果。

6.1 多元统计的非参数检验

由于本文中试验研究的是平煤十二矿和焦作演马矿两地煤矸石井下填充时对当地地下水环境的有机影响，因此在做因子分析和综合评价前有必要对两地检测值做一下非参数假设检验，以便合理判断两地的检测值是否来自同一个整体分布。

6.1.1 非参数检验方法概要

在统计学的发展过程中，最先出现的推断统计方法都对样本所属总体的性质作出若干假设，即对总体的分布形状作某些限定。例如：Z检验和t检验。这种对所要推断的总体分布事先作出某些限定或假设，在应用上存在一定的局限性，它只有在关于总体分布假设成立时，所得出的结论才是正确的。以致它在很多场合下不便应用。因此，一些统计学家发展了许多对总体不作太多的或严格的限定的推断统计方法，这些方法一般不涉及总体参数，为了同上述的参数检验相区别，通

常称为非参数统计(Nonparametric statistics) 或自由分布统计方法(Distribution-free statistical methods), 其所做的假设检验则称为非参数检验(Nonparametric test) 或自由分布统计检验(Distribution-free statistical test)。

与参数检验方法对比, 非参数检验方法具有许多特点。首先, 检验条件比较宽松, 适应性强。其次, 检验的方法比较灵活, 用途更广泛。非参数检验不但可以应用于定距、定比变量的检验而且也适用于定类、定序变量的检验, 对于那些不能直接进行加减乘除四则运算的定类数据和定序数据, 运用符号检验、符秩检验都能起到比较好的效果, 所以非参数检验的用途是更加广泛的。再次, 非参数检验计算相对简单, 易于理解。由于非参数检验不用计量的方法, 而用计数的方法, 其过程及其结果都可以被直观地理解, 为使用者所接受。

6.1.2 非参数检验一般模型

非参数检验一般模型有: 卡方检验(Chi-square test)、二项分布检验(Binomial Test)、游程检验(Run Test)、单样本柯尔莫哥诺夫—斯米尔诺夫检验(One-sample K-S test)、两个独立样本检验、多个独立样本检验等等。结合本论文中的内容, 考虑到平煤十二矿和焦作演马矿的煤矸石井下填充两个试验没有直接的相关性, 选择两个独立样本检验作为非参数检验的一般模型。Mann-Whitney U检验、Kolmogorov-Smirnov Z检验、Moses Extreme Reactions检验和Wald-Wolfowitz游程检验等就是用于处理此类问题的有效方法。其中Mann-Whitney U检验是处理该问题中最常用的方法。

这些方法的检验步骤为: (1) 提出假设 H_0 : 两个独立样本来自相同的总体, H_1 : 两个独立样本来自不同的总体; (2) 计算相应检验统计量值或p值; (3) 作出判断, 若 $p > \alpha$, 接受 H_0 , 认为两个样本来自相同的总体; 否则, 拒绝 H_0 , 认为两个样本来自不同的总体。

6.2 多元统计中的因子分析

6.2.1 因子分析概要

当观测多个变量和收集大量数据时, 由于各变量之间存在一定的相关关系, 因此有可能用较少的综合指标分别综合存在于各变量中的各类信息, 而综合指标之间彼此不相关, 即各指标代表的信息不重叠, 这样就可以对综合指标根据专业

知识和指标所反映的独特含义给予命名。这种分析方法称为因子分析^[90, 91]，代表各类信息的综合指标就称为主因子或主成份。

因子分析的实质是将多个实测变量转换为少数几个不相关的综合指标的多元统计分析方法，其基本目的就是用少数几个因子去描述许多指标或因素之间的联系，从而在丧失信息量很少的前提下简化描述，应用原数据资料的大部分信息，找出影响观测数据的主要因素，反映环境间内在关系。因子分析一般分为二类，根据研究对象的不同，可以分为研究变量（指标）间相关关系的 R 型因子分析和研究样品间组合相似关系的 Q 型因子分析。

环境统计数据中所得资料因各因子单位、量值差别较大难以判断哪个因素重要，所以有必要对数据进行标准化处理。我们约定以 N 表示样品的数目，以 n 表示对每一样本所测得的变量数。记号 x_{ji} 表示第 i 个样品的第 j 个变量的值 ($i=1, 2, \dots, N; j=1, 2, \dots, n$)，称为一个观测值。原始数据因量纲不同，对分析结果会产生不良影响，因而必须对原始数据进行预处理，最常用的方法是对数据标准化。常见的标准化处理有两种^[92]，一种是与标准差有关的标准化，一种是与极差有关的标准化。在本文中我们统一采用前一种方法处理，即标准化后变量为

$$z_{ji} = \frac{x_{ji} - \mu_j}{\sigma_j} \quad \text{公式 (6-1)}$$

其中 $\mu_j = \sum_{i=1}^N x_{ji} / N$ ， $\sigma_j^2 = \sum_{i=1}^N (x_{ji} - \mu_j)^2 / N$ 。对于任何一个确定的 j ， z_{ji} 所

有值的集合称为标准化的统计变量 z_j 。显然标准化变量的均值为 0，方差为 1。

6.2.2 因子分析的一般模型

因子分析的主要结果之一是用若干因子来表示某一变量 z_j ，其最简单的数学模型是线性模型。对于任意变量的全线性表达式为：

$$z_j = a_{j1}F_1 + a_{j2}F_2 + \dots + a_{jm}F_m + \alpha_j U_j \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad \text{公式 (6-2)}$$

我们以 R 型因子分析^[93, 94]为例，设 $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ 为某个样品观察到的随机变量集合，经过标准化处理后记为 $Z = (z_1, z_2, \dots, z_n)$ ； $F = (F_1, F_2, \dots, F_m)$ 是不可观测的变量集合，也即是寻求的公因子。对于 n 个变量，上述表达式可展开为下列

形式:

$$\begin{cases} Z_1 = a_{11}F_1 + a_{12}F_2 + \cdots + a_{1m}F_m + \alpha_1 U_1 \\ Z_2 = a_{21}F_1 + a_{22}F_2 + \cdots + a_{2m}F_m + \alpha_2 U_2 \\ \cdots \\ Z_n = a_{n1}F_1 + a_{n2}F_2 + \cdots + a_{nm}F_m + \alpha_n U_n \end{cases} \quad \text{公式 (6-3)}$$

这样一组方程称为一个“因子模型”。如果采用如下的矩阵记号:

$$Z = \begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} & \cdots & z_{1N} \\ z_{21} & z_{22} & \cdots & z_{2N} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ z_{n1} & z_{n2} & \cdots & z_{nN} \end{pmatrix} \quad F = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1N} \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2N} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ F_{m1} & F_{m2} & \cdots & F_{mN} \end{pmatrix} \quad A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nm} \end{pmatrix}$$

$$U = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \cdots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22} & \cdots & U_{2N} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ U_{n1} & U_{n2} & \cdots & U_{nN} \end{pmatrix} \quad \alpha = \begin{pmatrix} a_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & a_n \end{pmatrix}$$

因子模型可以写成如下的矩阵形式: $Z = AF + \alpha U$ 公式 (6-4)

在这个模型中:

(1) z_1, z_2, \dots, z_n 为原始变量经过标准化处理后的标准化变量。标准化处理可以消除量纲的影响, 而且标准化变换不影响变量的相关系数。这里的 z_j 都具有均值为 0, 方差为 1 的特征。

(2) F_1, F_2, \dots, F_m 叫做公因子, 它们是在各个变量表达式中都出现的因子。它是理论计算出来的, 实际是不可观测的变量。

(3) U_j 称为特殊因子或误差, 是每个观测变量特有的, 表示该变量中不能被公共因子解释的部分。它相当于回归分析中的残差项, 各个特殊因子之间以及特殊因子与公因子之间都假设是相互独立的。

(4) a_{jp} 称为因子载荷, 它是第 j 个变量在第 p 个公因子上的负载, 也即是两者之间的相关系数。它的绝对值越大说明 z_j 和 F_p 的相依程度越大, 即公因子 F_p 对 z_j 的影响程度越大。相关系数反映指标间信息重叠的程度, 其值越大, 信息重叠的程度越高; 其值越小, 信息重叠的程度越低。

(5) α_j 为特殊因子的权系数, 也称为载荷, 这里是使原始变量方差达到 1 的补充值。

因子分析的结果不仅要给出因子模型, 而且还要得出变量和因子间的相关系

数。将这些相关系数列成一个表，就称为“因子结构”。通常意义上只指由变量和公共因子间的相关系数所构成的表。因子结构反映变量与因子间的相关关系，而因子模型则是以回归方程的形式将变量表达为因子的线性组合。

6.2.3 因子分析中的几个重要统计量的意义

为理解因子分析原理，我们讨论与因子载荷有关的一些统计量的统计意义。

(1) 因子载荷的统计意义。因子载荷 a_{jp} 是 z_j 和 F_p 的协方差，也是 z_j 与 F_p 的相关系数。它是连接观测变量和公因子的纽带，反映因子和变量之间的相关关系；因子载荷是对关联的定量描述。在因子分析中，关联是专指一个或若干个因子所代表的变量的组合，通常是用因子载荷矩阵的列向量表达。一个关联往往包含具有正负两类载荷的成员，一般是由正负两端构成；通常把主端（对关联贡献大的一端）置于关联前面，次端置于后面。

(2) 公共方差的统计意义。公共方差也叫公因子方差或变量共同度，指变量的因子载荷平方和，记为 h_j^2 。变量 z_j 的公共方差为：

$$h_j^2 = a_{j1}^2 + a_{j2}^2 + \cdots + a_{jm}^2 \quad \text{公式 (6-5)}$$

对于样本的某变量的方差有：

$$D(z_j) = \sum_{p=1}^m D(a_{jp}F_p) + D(\alpha_j U_j) = \sum_{p=1}^m a_{jp}^2 + \sigma_j^2, \quad \text{公式 (6-6)}$$

也即是 $1 = h_j^2 + \sigma_j^2$ ，即共同度是公共因子所占的 z_j 的方差，其共同度越大，说明公共因子包含的 z_j 的信息就越多。

公共方差表示了变量方差中能被公共因子所解释的部分，说明了每个变量的重要性，它的值越高，变量能被因子说明的程度越高。公共方差的意义在于说明用公因子代替观测变量以后，原来每个变量的信息被保留的程度。

(3) 方差贡献的统计意义。公因子 F_p ($p=1, 2, \dots, m$) 对所有变量的因子载荷的平方和称为公因子 F_p 的方差贡献，它等于公因子所对应的特征值，记为 g_{jz} ，

$$\text{即 } g_{jz} = \sum_{j=1}^n a_{jp}^2 = \lambda_p \quad (p=1, 2, \dots, m) \quad \text{公式 (6-7)}$$

它是衡量公共因子相对重要性的指标，表达每个公因子所提取的变量信息的多少。

6.2.4 主因子数的确定

因子分析的目的是寻求用少数的几个公共因子解释协方差结构的因子模型。选取的因子过多，应用因子分析方法就失去原有的意义；但选取的因子过少，又可能造成原始信息量的大量损失。主因子数的确定通常有以下三种准则^[93, 94]：

(1) 以主成分的特征值为标准选取公共因子。原始评价指标标准化后，由于每个指标的方差为 1，假如主成分所对应的特征值小于 1，意味着该主成分连一个指标的方差都无法解释，所以应选取特征值大于或接近于 1 的主成分作为公共因子，舍弃特征值远小于 1 的其它主成分。

(2) 以主成分的方差累计贡献率为标准来选取公共因子。方差累积贡献率反映了主成分保留原始信息量的多少。一般而言，主成分累积贡献率达到 85% 以上就可以很好地说明和解释问题，因此可以以此为标准选取累积贡献率达到 85% 以上的那些主成分作为公共因子。

(3) 根据分析问题的需要或具体问题的专业理论来选取公共因子。在多维数据中，当维数大于 3 时便不能画出几何图形，但通过因子分析法选取主要的两个公共因子，画出因子得分图，以反映评价对象在二维平面上的分布情况，从而直观地找出各评价对象在公共因子中的地位。

实际中我们常用贡献率这个指标，即某个因子的方差贡献和公因子总的贡献的比率。确定因子个数的方法通常是使累积的方差贡献率达 85% 以上。

6.2.5 因子旋转

因子解是要根据变量之间的相关关系，从全部变量中综合、归纳出正确数目的公因子，并计算出因子模型中各因子负荷。因子模型的解是不唯一的，具有不确定性。因为假设有一个正交矩阵 Γ ，则有：

$$Z = A\Gamma\Gamma'F + \alpha U \quad \text{公式(6-8)}$$

这时 $\Gamma'F$ 就构成一个新的因子， $A\Gamma$ 是新的因子载荷矩阵。

建立因子分析数学模型的目的不仅是为了找出公共因子，更重要的是要知道每个公共因子的意义，以便对实际问题进行分析。如果每个公共因子的涵义不清，不便于对实际背景进行解释，这时根据因子载荷矩阵的不唯一性，可对因子载荷矩阵实行线性变换，即用一个变换矩阵右乘，使旋转后的因子载荷阵结构简化，

便于对公共因子进行解释。所谓结构简化就是使每个变量仅在一个公共因子上有较大的载荷，而在其余公共因子上的载荷比较小。这种变换因子载荷的方法称为因子旋转。如果从每个初始因子能较好地找出所代表的原始指标，我们就可以直接赋予这些因子合理的解释，进行下一步的分析研究。但如果因子载荷量较为平均，难以判别哪些指标与哪个因子联系较为密切，无法从原始指标中寻求评价对象在各个因子上得分差异的原因，这时就需要进行因子旋转。

因子旋转的目的就是要使因子模型尽量达到简单结构。因子旋转的最终目标是使每一个变量只包含一个因子。因子旋转的直观意义是经过旋转后，公共因子的贡献越分散越好，使指标仅在一个公共因子上有较大的载荷，而在其余公共因子上的载荷比较小。因子旋转的方法很多，如方差最大化正交旋转、斜交旋转等，但基本思路都是在寻求极值的前提下，用一个正交阵（对正交旋转）或非正交阵（对斜交旋转）右乘因子载荷阵，达到简化因子载荷阵结构的目的。

6.2.6 因子得分

因子分析有两个基本问题。第一个问题是将变量表示为公因子的线性组合，结果得到正交因子解和斜交因子解；第二个问题就是将因子表示为变量的线性组合，也即是我们通常说的因子得分。在 R 型因子分析中，因子得分就是公因子在各个样品中的取值，可以用来研究因子空间和时间变化规律。为了数学上处理方便，一般将公因子得分的估计值表达成原始变量的线性函数，而实际上应该是非线性组合。

以下是两种常用的因子得分估计方法^[92-94]：

（1）直接计算因子得分

因子分析的基本模型方程为：

$$Z = AF + \alpha U \quad \text{公式 (6-9)}$$

当 A 是非奇异的方阵，我们可以直接给出因子得分：

$$\bar{F} = A^{-1}(Z - \alpha U) \quad \text{公式 (6-10)}$$

否则，如果 A 不是方阵，这时我们通过一个变换，同样可以直接给出因子得分的近似公式：

$$\bar{F} \approx (A'A)^{-1}A'(Z - \alpha U) \quad \text{公式 (6-11)}$$

（2）因子得分的回归估计

根据多元回归的一般理论，任一因子 F_p 对 n 个变量的线性回归可以表示为下

列形式： $\overline{F}_p = \beta_{p1}z_1 + \beta_{p2}z_2 + \cdots + \beta_{pn}z_n \quad (p=1,2,\cdots,m)$ 公式 (6-12)

β_{pj} 即是第 p 个公因子对第 j 个变量的因子得分系数；利用矩阵形式就是：

$$\overline{F} = \beta Z \quad \text{公式 (6-13)}$$

通过变换可以得到： $A = \beta R$ 公式 (6-14)

其中： $R = ZZ'/n$ 是变量之间的相关矩阵； $A = \overline{F}Z'/n$ 是变量与公共因子的相关矩阵，当因子是正交的时候， A 就是因子载荷矩阵，否则就是斜因子结构矩阵。由此可知，只要已知变量和因子间的相关系数和变量之间的相关系数，即可对任一因子进行估计求解。通过转换计算最终可得：

$$\overline{F} = AR^{-1}Z \quad \text{公式 (6-15)}$$

从而可以求得因子得分。

6.3 SPSS 统计分析软件简介

SPSS^[96]即社会科学统计软件包是世界最著名的统计分析软件之一。20 世纪 60 年代末，美国斯坦福大学的三位研究生研制开发了最早的统计分析软件 SPSS，同时成立了 SPSS 公司，并于 1975 年在芝加哥组建了 SPSS 总部。SPSS/PC+ 的推出，极大地扩充了它的应用范围，使其能很快地应用于自然科学、技术科学、社会科学的各个领域，世界上许多有影响的报刊杂志纷纷就 SPSS 的自动统计绘图、数据的深入分析、使用方便、功能齐全等方面给予了高度的评价与称赞。目前已经在国内逐渐流行起来。它使用 Windows 的窗口方式展示各种管理和分析数据方法的功能，使用对话框展示出各种功能选择项，只要掌握一定的 Windows 操作技能，了解统计分析原理，就可以使用该软件为特定的科研工作服务。

SPSS for Windows 是一个组合式软件包，它集数据整理、分析功能于一身，用户可以根据实际需要和计算机的功能选择模块。SPSS 的基本功能包括数据管理、统计分析、图表分析、输出管理等等。SPSS 统计分析过程包括描述性统计、一般线性模型、相关分析、回归分析、聚类分析、数据简化、生存分析、时间序列分析、因子分析等几大类。

6.4 综合评价

6.4.1 综合评价概要

综合评价的依据是指标。因为各个指标的同时使用，经常会发生不同指标之间相互矛盾的情况，因而不能对被评价事物作时间和空间上的整体对比。综合评价最大的难点就在于多目标性：评价一个客观事物，往往需要综合观察其多项指标，对于这种多维空间中的点，很难直接比较其优劣。比如，在比较甲、乙两个样本同一时期环境效应好坏时，往往会遇到这样的情况，甲有几项环境指标好于乙，同时，乙又有另外几项指标好于甲。这时就无法判断甲、乙两个样本环境效益谁优谁劣。

正是由于这一问题，人们发展了多指标综合评价方法^[96]，即把反映被评价事物的多个指标的信息综合起来，得到一个综合指标，由此来反映被评价事物的整体情况，并进行横向和纵向的比较。这样既有全面性，又有综合性。

多指标综合评价是把多个描述被评价对象不同方面且量纲不同的定性和定量指标，转化为无量纲的评价值，并综合这些评价值以得出对该评价对象的一个整体评价。它能较好地处理大型复杂系统的环境评价问题，因而得到了广泛的应用。一般进行评价的步骤是：（1）明确评价对象；（2）建立评价指标体系；（3）定性指标与定量指标评价值的确定；（4）评价指标权系数的确定；（5）确定指标间合成关系，计算综合评价得分值；（6）根据评价过程得到的信息，进行系统分析和决策。其中，最为关键的问题是指标体系的建立、指标评价值和权系数的确定以及合成关系的处理。只有解决好上述问题，才能得到较为切合实际的评价结果。

对于指标的选取应满足下列原则：（1）全面性原则：指标体系中所包含的指标要覆盖评价问题的各个方面和环节，不要遗漏，且能使不同方面的人士从各个角度来评价；（2）客观性原则：指标体系所包含的指标要以实际为依据，提供的信息必须实事求是，不得掩饰、夸张，指标体系结构的拟定，指标的取舍，公式的推导等都要有科学的依据；（3）及时性、灵敏性原则：指标体系所包含的指标的信息需及时地反映问题，并对未来信息有一定的预测、估计作用，且各指标对综合评价的反映都较灵敏；（4）相关性、可比性原则：指标体系所包含的指标与综合评价的目的都应有较大的相关性，且要求部分指标值之间能对比、检查，以观察提供的信息是否真实可靠；（5）明晰性、常用性原则：指标体系所包含的指

标要明确、简明，能清晰地告诉他人所反映的内容，而且所选用的指标必须是经常使用和认可的。

6.4.2 因子分析在综合评价中的应用

目前，综合评价的研究焦点，仍然是如何科学客观地将一个多目标问题综合成一个单一指数的形式。事实上，只有在一维空间中，才能使排序评价成为可能。各指标又具有不同的量纲单位，所以无法简单进行直接评价，并且这些指标之间并非完全独立，彼此之间是有一定的相关性。

多指标综合评价中比较难以解决的是综合的时候各指标间信息的重复问题，近十几年来迅速发展的多元统计分析为解决这一问题提供了可能性，因而产生了主成分、因子评价法。

因子分析法是通过对协方差阵或相关阵的内部依赖关系的研究，将一些具有一定关系的变量或样本归结为较少的几个不可观测的综合因子(又称公因子)的多元统计分析方法。在因子分析中，不仅要确定公因子是什么，更主要的是分析原变量与公因子的因果关系。它可以用少数几个因子去描述许多指标或因素之间的联系，即将相关比较密切的几个变量归在同一类中，每一类变量就成为一个因子(之所以称其为因子，是因为它是不可观测的，即不是具体的变量)，以较少的几个因子反映原始资料的大部分信息。

在建立评价指标体系时，由于指标数量多，而且有些指标反映同一方面，因此需要筛选指标。用主成分法来筛选评价指标，将在方差最小的主成分中系数最大的指标删除。因为指标在所有主成分中的系数平方和为 1，则该指标在其它重要的主成分中的系数就变小，在重要的主成分上的贡献就更小，由主成分法可知，将这样的指标删掉并不会损失很多信息。利用因子分析的基础知识，结合一般综合评价分析步骤，我们可通过以下步骤建立综合评价模型^[97-101]：

(1) 首先对原始数据进行标准化变化，消除不同量纲对评价的影响，然后求相关系数矩阵的特征值、特征向量、特征值的贡献率以及累积贡献率，最后确定合理的因子个数 m 。

(2) 进行因子旋转，对因子载荷矩阵进行变换，简化结构，明确公因子意义。

(3) 通过比较，选择较好方案，求出因子载荷矩阵，最后利用回归分析法计算因子得分。

(4) 以各因子对原始变量的方差贡献率为权重建立综合评价指标：

$$E = \sum_{i=1}^m \alpha_i f_i \quad \text{公式 (6-16)}$$

其中 f_i 是计算确定后的因子得分, α_i 是该公因子的方差贡献率在总方差贡献率得比重, 即:

$$\alpha_i = g_{iz} / \sum_{i=1}^p g_{iz} = \lambda_p / \sum_{i=1}^p \lambda_p \quad (p=1, 2, \dots, m) \quad \text{公式 (6-17)}$$

因为公因子的重要性用其方差贡献来体现, 而且方差贡献是从数学变换中伴随生成的, 不是人为确定的, 具有客观性, 所以用公因子的方差贡献为权重是可行的。

(5) 对每个样品计算其综合得分值, 得到综合评价结果。

6.4.3 淋溶试验常规有机指标综合评价模型

根据因子分析综合评价的步骤, 利用 SPSS 提供的因子分析方法, 对本文中的淋溶试验数据进行评价, 在这里结合指标选择原则和实验分析的实际情况, 主要选择了 pH 值、DO、BOD₅、COD、高锰酸盐指数、氨氮、总氮、硝酸盐氮、总磷等九个指标进行分析评价。同时对标准样本 (见表 3-6) 同时进行计算, 以便于准确地对污染程度给以分级处理, 预测污染影响。

6.4.3.1 非参数检验

首先对平顶山和焦作两地的淋溶试验结果的四粒径分别做两个独立样本检验。应用 SPSS13.0 统计分析软件, 选用 Mann-Whitney U 检验法, 得到的检验结果如表 6-1 所示:

表 6-1 非参数统计检验的显著性结果

Tab.6-1 The obvious result of non-parameter statistics

变量 样品	pH 值	DO	BOD ₅	COD	高锰酸盐指数	氨氮	总氮	硝酸盐氮	总磷
矸石 A	0.050	0.677	0.733	0.076	0.474	0.142	0.763	0.090	0.346
矸石 B	0.083	0.289	0.413	0.152	0.04	0.132	0.572	0.07	0.369
矸石 C	0.088	0.747	0.879	0.07	0.065	0.175	0.386	0.035	0.189
矸石 D	0.061	0.557	0.924	0.07	0.05	0.940	0.042	0.678	0.298

从表 6-1 可以看出, Mann-Whitney U 检验方法得到的显著性 P 基本上都大于 0.05, 说明两地的检测值不具有显著的差异, 即来自同一个整体分布, 因此可以作为整体的综合评价统计模型来进行分析。从地质角度看这一结果也是显然的, 两地都开采华北石炭二叠系的二₁煤层, 为同一聚煤区的同一煤层。

6.4.3.2 建立因子模型

针对文中第三章淋溶试验结果（见表 3-2 至表 3-5 以及表 3-7 至表 3-10），设 x_1 代表 pH 值， x_2 代表 DO， x_3 代表 BOD， x_4 代表水样的 COD， x_5 代表高锰酸盐指数， x_6 代表氨氮， x_7 代表总氮， x_8 代表硝酸盐氮， x_9 代表总磷。据此建立数据文件，相应的代表含义为它们的变量标签，对原始数据作标准化处理（表 6-2），得到变量间的相关矩阵（表 6-3）。

表 6-2 初始数据的标准化表

Tab.6-2 Table of standardized original data

水样	pH	DO	BOD	COD	高锰酸盐 指数	氨氮	总氮	硝酸盐氮	总磷
JA-1	-0.28775	2.68012	2.3356	1.13498	1.92309	0.5129	0.41416	-0.2006	0.79796
JA-2	-0.17175	2.12302	2.10821	1.57494	2.27284	0.17606	-0.48698	-0.05294	0.56918
JA-3	0.58224	2.0116	1.88082	2.37175	2.3967	-0.07328	2.20121	-0.20515	0.99982
JA-4	0.00225	2.12302	1.42604	2.12422	1.71189	0.51251	1.92574	0.21506	0.7217
JA-5	1.27823	0.56315	1.65343	1.84373	-0.24419	0.59126	1.78151	0.13323	0.69927
JA-6	-0.51975	0.78599	1.19865	1.36178	-0.00456	0.53412	0.33369	0.30809	-0.02743
JA-7	-0.98374	-0.21679	-0.39309	0.79301	0.24724	0.03955	-0.62355	0.37577	-0.3549
JA-8	0.23425	-0.21679	-0.1657	1.15979	0.76408	-0.48478	-0.67144	-0.06943	-0.54779
JA-9	0.75624	-0.21679	0.0617	0.62822	0.00157	-0.06416	-0.75133	0.0946	-0.37284
JA-10	-0.46175	-0.66247	-0.39309	-0.06618	-0.52141	0.44529	-0.96482	-0.13317	-0.6375
JA-11	0.00225	-0.66247	-0.84787	-0.25754	-1.00875	-0.07328	-0.82383	-0.28526	-0.28761
JA-12	-0.40375	-1.10815	-0.62048	-0.70937	-1.10612	-0.83242	-1.45294	-0.40535	-0.11266
JA-13	-0.92574	-1.10815	-0.84787	-0.53218	-1.11576	-0.74887	-1.0832	-0.29448	-0.54779
JA-14	-0.46175	-0.66247	-1.30265	-0.87061	-1.20787	-0.5304	-0.84714	-0.57171	-0.59713
JA-15	-0.51975	-0.77389	-1.07526	-0.71345	-1.10894	-0.81321	-1.36315	-0.31516	-1.07263
JA-16	-1.62173	-0.66247	-1.07526	-0.92359	-1.17028	-0.57793	-1.60401	-0.56618	-1.04571
JB-1	0.87224	2.90296	1.65343	1.46101	1.72104	1.46721	-0.66415	-0.2177	0.8473
JB-2	-0.05575	2.34586	0.97126	1.51611	1.29797	1.18858	0.96439	0.416	0.92804
JB-3	0.40824	1.90018	0.28909	1.66282	0.96759	1.42386	1.24146	0.74996	0.60058
JB-4	-0.63574	2.0116	0.74387	0.85591	0.81949	1.04261	0.48971	0.06482	0.08023
JB-5	-0.69374	1.67734	-0.39309	0.65852	0.24734	0.65512	-0.0848	-0.09182	0.01294
JB-6	-0.92574	0.67457	-0.62048	0.64612	0.4932	0.19796	-0.10943	-0.41643	-0.52984
JB-7	-0.22975	-0.32821	-0.62048	0.50614	-0.15393	0.61469	0.60836	-0.07078	-0.47602
JB-8	-1.50573	-0.43963	-0.39309	1.01963	0.09125	-0.42529	-0.0118	-0.20761	-0.53882
JB-9	0.81424	-0.43963	-0.62048	-0.30733	-0.13338	-0.51959	-0.11381	-0.21893	-0.4491
JB-10	-0.51975	-0.66247	-1.30265	-1.2925	-0.42705	-0.71876	-0.20901	-0.01012	-0.5747
JB-11	-0.80974	-0.55105	-0.84787	-1.33006	-0.15967	-0.64131	-0.84481	-0.09847	-0.54779
JB-12	-1.38974	-0.99673	-1.30265	-1.16067	-0.7141	-0.80174	-1.18866	0.14812	-0.69582
JB-13	-0.98374	-0.77389	-1.07526	-1.24129	-0.63552	-0.99697	-1.81213	-0.32119	-0.82142
JB-14	-0.46175	-0.21679	-0.84787	-0.98915	-1.01118	-0.94324	-1.48785	-0.44879	-1.14889

JB-15	-1.04174	-0.21679	-0.84787	-1.10804	-0.90884	-0.98386	-1.84336	-0.49948	-0.86628
JB-16	-1.44774	-0.21679	-1.07526	-1.17981	-0.94516	-0.88202	-1.77853	-0.5316	-0.83039
JC-1	0.58224	3.01438	2.563	1.49822	1.36545	0.80589	-0.41943	0.05178	1.3542
JC-2	1.33623	1.90018	2.10821	1.63749	1.51559	0.56581	0.40337	0.48454	0.69927
JC-3	0.64024	2.0116	0.51648	1.88112	2.63078	0.86111	1.24146	0.30993	0.86524
JC-4	0.93024	1.78876	0.51648	0.88674	0.31764	0.46257	0.86425	0.34451	0.33143
JC-5	0.81424	0.67457	-0.1657	0.96683	-0.00524	0.50171	0.87299	0.15871	0.07125
JC-6	0.17625	-0.21679	-0.1657	0.78167	0.30897	0.02467	0.84565	-0.06807	-0.23827
JC-7	-1.44774	-0.43963	-0.39309	1.51771	0.29378	-0.21589	0.42227	0.18012	-0.28761
JC-8	-1.33174	-0.32821	0.0617	0.12146	0.64325	-0.20197	0.7507	-0.1643	-0.46704
JC-9	-1.38974	-0.10537	0.0617	0.19482	-0.1329	-0.46366	-0.12562	0.01228	-0.15304
JC-10	-0.05575	-0.66247	-0.62048	-0.39203	0.20294	-0.27399	-0.39511	-0.04273	-0.37284
JC-11	-1.27374	-0.99673	-0.84787	-0.04474	-0.57993	-0.75132	-1.15241	-0.09994	0.41218
JC-12	-0.98374	-0.99673	-1.30265	-0.79052	-0.64039	-0.95534	-1.3917	0.05325	0.22377
JC-13	-0.86774	-0.88531	-1.07526	-0.64523	-0.91702	-1.00816	-1.15852	-0.13009	-0.89768
JC-14	-1.15774	-1.10815	-1.07526	-0.85573	-0.91994	-0.68923	-1.55511	-0.16553	-0.11266
JC-15	-1.67973	-1.10815	-1.30265	-0.91314	-0.87681	-1.01584	-1.7873	-0.46921	-1.07263
JC-16	-0.86774	-0.99673	-1.30265	-0.88674	-1.20894	-0.95822	-1.7228	-0.52483	-1.09506
JD-1	0.98824	2.45728	2.10821	1.58858	2.44461	2.13449	-0.15956	-0.09478	0.75758
JD-2	0.69824	1.78876	1.88082	2.6269	3.08277	1.11127	0.69249	0.58753	0.56469
JD-3	-0.22975	1.56592	1.88082	2.99262	1.58297	1.06249	0.42698	0.81407	0.41218
JD-4	0.29224	1.00882	2.3356	2.27147	1.42348	0.45105	1.8782	0.40579	0.39872
JD-5	0.87224	0.45173	1.42604	1.84373	1.80868	1.24764	1.4934	0.44246	0.41218
JD-6	0.64024	0.00605	0.28909	1.13498	1.33205	0.92977	1.6132	0.38044	1.10299
JD-7	-0.86774	-0.32821	0.51648	0.42623	1.3339	0.68873	2.13271	0.52416	0.49741
JD-8	-1.56373	-0.66247	0.51648	1.52196	1.90663	0.55664	1.42026	0.24349	0.33143
JD-9	-0.22975	-0.43963	0.74387	1.197	1.24548	0.10293	0.90942	0.02717	0.23723
JD-10	-0.92574	-0.66247	-0.39309	0.05945	0.83575	-0.10305	-0.15853	0.28225	0.39423
JD-11	-0.92574	-0.99673	-0.1657	0.64931	1.05746	-0.2423	-0.12956	0.06605	0.49741
JD-12	-1.56373	-0.88531	-0.62048	-0.51588	-0.07642	-0.18852	-0.29837	0.12093	0.68132
JD-13	-1.38974	-0.99673	-0.39309	-0.35747	-0.23552	-0.86075	-0.16923	-0.16922	0.8473
JD-14	-1.96973	-1.21957	-0.1657	-0.5095	-0.4551	-0.78152	-0.84903	-0.04199	0.60955
JD-15	-1.33174	-1.21957	-0.62048	-0.44022	-1.11391	-0.43494	-0.82874	-0.26618	0.23723
JD-16	-1.79573	-1.33099	-0.39309	-0.45652	-0.99687	-0.50625	-1.48859	-0.15581	0.20583
pA-1	1.27823	2.0116	1.65343	0.93688	0.76788	-0.36714	-1.70667	-0.83947	0.09817
pA-2	1.56823	0.22889	-0.39309	-0.52811	0.54987	0.05156	-1.8061	-0.88734	0.0578
pA-3	1.85823	0.00605	-0.1657	-0.36492	-0.16668	0.18024	-0.11736	-0.25843	-0.06781
pA-4	0.58224	0.67457	-0.84787	-0.24177	0.09836	0.34037	0.14334	-0.16541	0.29554
pA-5	0.17625	0.34031	-1.07526	0.43987	0.61092	-0.11909	1.22301	0.57449	0.43909
pA-6	0.93024	-0.43963	-1.07526	0.23912	-0.6588	-0.25445	0.49879	-0.01787	0.25517
pA-7	1.10424	-0.21679	-1.07526	0.12483	-0.51917	-0.62129	0.22371	-0.57553	-1.17132
pA-8	-0.51975	-0.10537	-0.1657	-0.41488	-0.50758	-0.78239	-0.09969	-0.22755	-0.46704
pA-9	0.17625	0.00605	-0.39309	-0.52828	-0.76386	0.30566	-0.24066	-0.30765	0.62749

pA-10	-0.57775	-0.10537	-0.39309	-0.87805	-0.9178	-0.07588	0.17293	-0.14387	-0.09472
pA-11	0.00225	-0.55105	0.0617	-0.70211	-1.00105	0.03153	-0.0756	-0.23911	-0.74516
pA-12	0.69824	-0.55105	0.28909	-0.59207	-0.63251	-0.15779	-0.2964	-0.31614	-0.70479
pA-13	-0.17175	-0.43963	0.51648	-0.34773	-0.75617	-0.76885	0.17582	-0.12431	-0.57919
pA-14	0.35024	-0.43963	0.0617	-0.35127	-1.00368	-1.37615	-0.07589	-0.47426	-0.99188
pA-15	1.04624	-0.66247	0.28909	-0.633	-1.18372	-1.35695	-0.46607	-0.55843	-1.25206
pA-16	0.11825	-0.55105	0.0617	-0.77369	-1.21663	-0.89599	-0.4365	-0.54046	-1.25206
pB-1	-0.28775	1.90018	1.88082	-0.1615	0.43663	0.17141	-1.55518	-0.79714	0.62749
pB-2	-0.22975	0.56315	0.28909	-0.46078	0.33964	0.45998	-0.7757	-0.51228	0.68581
pB-3	0.75624	0.45173	0.0617	-0.63017	-0.42355	0.56821	-1.14702	-0.6533	0.71273
pB-4	0.17625	-0.10537	-0.62048	-0.43278	-0.49667	0.4173	-0.85834	-0.00187	-0.52984
pB-5	0.87224	-0.32821	-0.84787	-0.32718	-0.20612	-0.11996	0.17486	0.29566	-0.24275
pB-6	1.62623	-0.43963	-1.07526	-0.76837	-0.09453	-0.17647	0.19006	-0.49407	-0.69133
pB-7	0.35024	-0.55105	-1.30265	-0.93068	-0.91352	0.58689	-0.64992	-0.46762	-0.64199
pB-8	0.52424	-0.55105	-1.30265	-1.12364	-0.94711	0.29015	-0.63753	-0.45519	-0.70928
pB-9	-0.63574	0.00605	-0.39309	-0.82011	-1.14438	-0.60012	-0.55574	-0.40215	-0.81245
pB-10	-1.15774	-0.21679	-0.39309	-0.81728	-1.25987	-1.0664	-0.21058	-0.26102	-0.88871
pB-11	0.69824	-0.55105	-0.39309	-0.74144	-1.22033	-0.86857	-0.42722	-0.49887	-0.89768
pB-12	0.81424	-0.43963	-0.1657	-0.94663	-1.0847	-1.32079	-0.70617	-0.43919	-0.88871
pB-13	0.35024	-0.55105	-0.39309	-1.05648	-1.17038	-1.45024	-0.8246	-0.48017	-1.13992
pB-14	1.04624	-0.55105	-0.39309	-1.30065	-1.18061	-1.39325	-0.74554	-0.45211	--
pB-15	0.87224	-0.66247	-0.39309	-1.52887	-1.21926	-1.26504	-0.37239	-0.31614	--
pB-16	0.75624	-0.66247	-0.1657	-1.52585	-1.20991	-1.49552	-0.6597	-0.56249	--
pC-1	0.46624	1.90018	1.42604	-0.24035	0.40586	0.44783	-0.29867	-0.3346	0.28657
pC-2	0.69824	0.34031	0.74387	-0.97143	0.4858	0.50689	0.18056	-0.15692	-0.15304
pC-3	1.04624	0.00605	-0.84787	-0.75509	0.30109	1.08309	0.26882	-0.14006	-0.81245
pC-4	0.69824	0.22889	-0.39309	-0.5235	0.2228	1.032	0.36747	-0.10056	-0.87077
pC-5	0.64024	-0.32821	-1.07526	0.0855	0.01345	0.76042	1.54696	0.3466	-0.89768
pC-6	0.69824	-0.32821	-0.84787	0.26268	-0.78635	0.56202	1.17156	0.04107	-0.87077
pC-7	0.93024	-0.43963	-1.07526	0.12483	-0.76853	0.6181	1.68107	-0.20023	-0.64199
pC-8	-0.22975	-0.43963	-1.07526	-0.47158	-0.38314	0.23474	-0.28162	-0.32168	0.28209
pC-9	0.23425	-0.32821	-0.39309	-0.66259	-0.77885	0.19292	0.15659	-0.15655	0.8787
pC-10	-0.69374	-0.43963	-0.62048	-1.00474	-0.94877	-0.49895	-0.05988	-0.21942	-0.70479
pC-11	0.00225	-0.43963	-0.39309	-0.82011	-1.17467	0.00215	0.28086	-0.10523	--
pC-12	-0.92574	-0.55105	-0.39309	-1.12364	-0.77603	-0.13182	-0.01793	-0.21352	--
pC-13	-0.05575	-0.43963	-0.1657	-1.13515	-1.03659	-0.44695	-0.10594	-0.16836	--
pC-14	0.75624	-0.55105	-0.1657	-0.41471	-1.00865	-0.95164	0.21598	-0.10523	-1.00534
pC-15	0.58224	-0.55105	0.0617	-0.96948	-0.92764	-0.93925	-0.19797	-0.17993	-0.30555
pC-16	0.52424	-0.77389	-0.39309	-0.96984	-0.99979	-0.92509	0.35523	-0.05331	-0.34144
pD-1	1.45223	0.11747	2.3356	1.47093	0.8338	0.40428	0.56247	-0.01344	0.73515
pD-2	2.03222	0.11747	1.65343	0.99925	0.7857	0.55976	0.40775	0.29037	0.90562
pD-3	1.45223	0.34031	0.51648	0.43084	0.56769	1.23491	1.81381	0.43323	1.04916
pD-4	1.27823	-0.32821	0.51648	0.27456	0.66194	1.29964	1.68867	0.38426	1.30485

pD-5	1.85823	-0.55105	0.28909	0.25471	0.45581	1.07353	2.28459	0.6258	1.98221
pD-6	0.06025	-0.66247	0.0617	0.24957	0.73731	0.43184	1.75451	0.32568	1.81175
pD-7	0.98824	-0.66247	0.0617	0.0816	0.66438	0.22288	1.08938	0.18922	1.72652
pD-8	0.58224	-0.10537	0.28909	0.08107	0.20936	0.41773	1.13497	0.20202	1.30485
pD-9	0.17625	-0.43963	-0.1657	-0.23787	0.13263	0.20434	0.49061	0.27486	0.79796
pD-10	1.04624	-0.55105	0.0617	-0.4505	0.58443	-0.0486	0.69834	0.04932	-0.39078
pD-11	0.23425	-0.32821	-0.1657	-0.5926	0.371	-0.43	0.45505	-0.03067	-0.81245
pD-12	0.00225	-0.32821	-0.1657	-0.7744	0.53117	-0.09086	0.86761	0.11465	-0.74965
pD-13	0.64024	-0.32821	0.28909	-0.30822	0.33108	-0.11909	0.8301	0.18578	-0.55676
pD-14	0.23425	-0.55105	0.51648	-0.29085	0.26321	-0.48593	1.19452	0.24841	-0.87525
pD-15	0.35024	-0.55105	0.0617	-0.27863	-0.28616	-0.43504	0.59219	0.22638	—
pD-16	-0.22975	-0.55105	0.28909	-0.47548	-0.35169	-0.41583	1.03211	0.18615	—

注：表中 J 代表焦作演马矿水样，P 代表平煤十二矿水样。—代表原始值小于检出限的缺失值，根据 SPSS 软件中的因子分析过程中对缺失值的处理方法选项组，以下分析中选择 Replace with mean ,使得所有的水样都能够参与综合得分。

表 6-3 相关矩阵
Tab.6-3 The correlation matrix

变量	pH 值	DO	BOD	COD	高锰酸盐 指数	氨氮	总氮	硝酸盐氮	总磷
pH 值	1.000	0.231	0.175	0.180	0.156	-0.043	0.385	-0.363	-0.133
DO	0.231	1.000	0.733	0.666	0.699	0.523	0.241	0.171	0.386
BOD	0.175	0.733	1.000	0.675	0.710	0.543	0.350	0.377	0.582
COD	0.180	0.666	0.675	1.000	0.816	0.457	0.540	0.173	0.369
高锰酸盐 指数	0.156	0.699	0.710	0.816	1.000	0.581	0.510	0.287	0.512
氨氮	-0.043	0.523	0.543	0.457	0.581	1.000	0.355	0.768	0.761
总氮	0.385	0.241	0.350	0.540	0.510	0.355	1.000	0.166	0.277
硝酸盐氮	-0.363	0.171	0.377	0.173	0.287	0.768	0.166	1.000	0.750
总磷	-0.133	0.386	0.582	0.369	0.512	0.761	0.277	0.750	1.000

由相关矩阵中指标间的相关系数可知：大部分的相关系数的绝对值大于 0.5，每个变量至少与其它变量之一有较大的相关系数；pH 值与氨氮、硝酸盐氮、总磷呈现负相关；高锰酸盐指数与 DO、COD、BOD 呈现较高的正相关；总磷与氨氮、硝酸盐氮也有较高的正相关。对于一个因子模型，变量之间必须相关，若是相关很小，表明这些变量之间不享有共同因子。由此也可以看出，可用适当的因子模型来解释描述多个变量之间的相关关系。从相关矩阵出发，用主成分分析法求解特征向量和相应的特征值，见表 6-4。

表 6-4 特征值和方差贡献率
Tab.6-4 The eigenvalue and variance explained

因子	特征值	方差贡献率 (%)	累积方差贡献率 (%)
F ₁	4.592	51.017	51.017
F ₂	1.875	20.837	71.854
F ₃	0.892	9.914	81.768
F ₄	0.630	7.001	88.769
F ₅	0.328	3.640	92.409
F ₆	0.239	2.654	94.063
F ₇	0.190	2.106	97.169
F ₈	0.156	1.736	98.905
F ₉	0.099	1.095	100.000

通过观察特征值、方差分布情况，我们可以看出前面四个主因子提供了原始资料 88.769% 的信息，也就是说这些主因子和变量之间的相关程度较高。根据主因子数确定准则，我们选择前四个主因子代表对九项指标提供的全部信息；并且为了使因子模型有一个简单结构，四个主因子更能全面系统地说明变量情况，我们必须对因子载荷矩阵进行旋转，从而便于对实际背景的合理解释。

6.4.3.3 进行因子旋转

初始因子矩阵不是唯一的，在因子分析中希望得到的因子解中的每个因子只是对少数变量有较大的系数，并使得到的因子容易解释。通过因子旋转，简化因子结构，以得到有意义的因子解。按照最常用的最大方差正交旋转方法，简化因子载荷矩阵的结构，从而得到旋转后因子载荷矩阵。见表 6-5。

与不考虑因子旋转时得到主成分模型的初始因子载荷矩阵相比较，旋转前的公共因子对变量的解释意义不是很明确。初始因子载荷矩阵中，四个公因子对变量总氮、硝酸盐氮的说明比较模糊，为此有必要对其作因子旋转。

表 6-5 旋转前后因子载荷矩阵

Tab.6-5 The component matrix

因子 变量	最大方差正交旋转前				最大方差正交旋转后			
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
高锰酸盐指数	0.868	0.225	-0.124	-0.218	0.806	0.251	0.392	-0.017
BOD	0.845	0.118	-0.239	0.144	0.792	0.389	0.063	0.153
氨氮	0.818	-0.374	0.153	0.162	0.373	0.833	0.159	0.029
COD	0.798	0.352	-0.139	-0.348	0.816	0.078	0.474	-0.055
DO	0.763	0.272	-0.431	0.196	0.893	0.194	-0.076	0.203
总磷	0.757	-0.473	0.133	0.162	0.305	0.859	0.095	-0.037
pH 值	0.131	0.762	0.339	0.511	0.139	-0.187	0.211	0.935
硝酸盐氮	0.578	-0.732	0.207	0.061	0.045	0.922	0.067	-0.244
总氮	0.557	0.365	0.645	-0.292	0.193	0.177	0.901	0.254

从表 6-5 旋转后因子载荷矩阵表中可以看出，第一主因子主要由变量高锰酸盐指数、BOD、COD、DO 共同表征，也即是有机综合指标，反映有机污染指标的重要性；第二主因子由变量氨氮、总磷、硝酸盐氮共同表征，主要反映了水体中有机阴阳离子等物质的量。这其中硝酸盐氮的载荷比较高，这也反映硝酸盐氮是填充对地下水影响的重要因子；第三主因子由变量总氮表征，由于检测中总氮的超标比较严重，因此更加印证了对总氮的监控的重要性；第四主因子则由变量 pH 值表征，说明了水质的酸碱程度的影响方面。由此我们也可以知道，四个公因子充分反映了矸石淋出水样中，有机综合指标、硝酸盐氮、总氮、pH 值是重要的检测因子；采用矸石填充采空区时，我们必须重视这些对地下水影响的主要因子的污染程度。

6.4.3.4 求因子得分

通过比较分析，确定使用最大方差正交旋转获得合理的因子载荷，并由此计算出公因子方差和方差贡献，最后计算得到因子得分系数，如表 6-6 和表 6-7。

表 6-6 最大方差正交旋转因子载荷矩阵

Tab.6-6 The varimax rotation component matrix

因子 变量	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	公因子方差
pH 值	0.139	-0.187	0.211	0.935	0.973036
DO	0.893	0.194	-0.076	0.203	0.88207
BOD	0.792	0.389	0.063	0.153	0.805963
COD	0.816	0.078	0.474	-0.055	0.899641
高锰酸盐指数	0.806	0.251	0.392	-0.017	0.86659
氨氮	0.373	0.833	0.159	0.029	0.85914
总氮	0.193	0.177	0.901	0.254	0.944895
硝酸盐氮	0.045	0.922	0.067	-0.244	0.916134
总磷	0.305	0.859	0.095	-0.037	0.8413
方差贡献	3.030954	2.606194	1.283202	1.068419	
方差贡献率	0.336791	0.289593	0.142586	0.11872	

表 6-7 因子得分系数矩阵

Tab.6-7 The component score coefficient matrix

因子 变量	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
pH 值	-0.107	-0.102	-0.079	0.970
DO	0.429	-0.049	-0.411	0.155
BOD	0.295	0.056	-0.236	0.126
COD	0.321	-0.244	0.329	-0.352
高锰酸盐指数	0.285	-0.119	0.204	-0.227
氨氮	-0.054	0.372	-0.036	0.156
总氮	-0.222	0.009	0.860	0.025
硝酸盐氮	-0.184	0.441	0.022	-0.053
总磷	-0.070	0.394	-0.073	0.118

根据因子分析基础知识, 我们知道通过系数矩阵就可以将所有的公因子表示为各个变量的线性组合, 也就是所求的因子得分。如本文中第一个公因子得分就可以表示为^[68]:

$$f_1 = -0.107 \times z_1 + 0.429 \times z_2 + 0.295 \times z_3 + 0.321 \times z_4 + 0.285 \times z_5 - 0.054 \times z_6 - 0.222 \times z_7 - 0.184 \times z_8 - 0.070 \times z_9$$

其中, $z_1 \cdots z_9$ 表示九个指标变量标准化后的值, 其它三个公因子得分同样可以计算得到。在对所有水样进行综合评价时, 就可以用因子得分来代替原来的试验数据结果, 从而大大减少综合评价计算量。

6.4.3.5 综合评价结果及分析

根据计算确定后的因子得分 f_i 以及表 6-6 中公因子的方差贡献率, 结合综合评价计算公式: $E = \sum_{i=1}^m \alpha_i f_i$, 最后计算出水样的综合得分, 给予各水样水质污染程度的定量化描述, 得分越大, 表明污染程度越严重, 以标准样的得分值为参照, 由此便可对水样点就污染程度进行排序和分析, 具体结果见表 6-8。

表 6-8 水样综合评价结果

Tab.6-8 The results of comprehensive evaluation of water samples

水样	F ₁ 得分	F ₂ 得分	F ₃ 得分	F ₄ 得分	综合得分	综合排名
标准	-0.4443	10.8916	-2.03544	-2.66728	2.135879	1
JD-1	2.66157	0.267613	-0.83566	0.914408	1.025518	2
JD-2	2.607957	-0.16014	0.786159	-0.20676	0.959644	3
JC-1	2.80231	0.260787	-1.60575	0.789893	0.925493	4
JA-3	2.282959	-0.62054	1.770773	-0.0929	0.866472	5
JB-1	2.64824	0.077744	-1.5111	0.923213	0.860393	6
JC-2	1.993494	0.012059	-0.25002	1.091054	0.849673	7
JA-4	1.9557	-0.15925	1.428543	-0.42354	0.794813	8
JA-1	2.643385	-0.05651	-0.58923	-0.21031	0.761756	9
JD-3	2.332177	0.053951	0.554955	-0.97398	0.750727	10
JC-3	1.860746	-0.09792	1.136643	-0.01039	0.749407	11
JB-2	1.735669	0.420676	0.302616	-0.09941	0.737621	12
JD-4	1.681457	-0.15134	1.627625	-0.2457	0.734264	13
JD-5	1.119283	0.138738	1.603498	0.293362	0.728088	14
JB-3	1.13378	0.468778	0.852059	0.20627	0.695282	15
JA-2	2.772891	-0.36118	-0.84257	-0.55695	0.685818	16
JA-5	0.613939	0.084056	1.296826	1.154169	0.655188	17
pD-1	1.098123	-0.04204	0.355032	1.178706	0.636261	18
pD-5	-0.95733	1.214143	1.983408	1.985688	0.635207	19
pD-3	-0.17945	0.771574	1.329434	1.584797	0.626191	20
pD-2	0.627824	0.239002	0.160793	1.856693	0.623921	21
JD-6	0.207786	0.477884	1.805588	0.251871	0.567528	22
pD-4	-0.45553	0.951096	1.45606	1.385749	0.530328	23
JB-4	1.476184	0.154027	-0.12414	-0.51753	0.505968	24
JC-4	0.891943	0.054592	0.135965	0.975047	0.424319	25
pC-1	1.308118	0.078796	-1.45189	1.032879	0.41028	26
JD-7	-0.02053	0.573316	2.278459	-1.08866	0.391041	27
pD-6	-0.58177	0.915025	1.853714	0.016071	0.344158	28
JA-6	1.024546	0.07665	0.158758	-0.63751	0.330782	29
pB-1	1.91215	-0.02553	-2.57315	0.314279	0.32214	30
pA-1	2.279849	-0.9398	-2.33323	1.212058	0.298628	31
pD-8	-0.33956	0.686081	0.868693	0.74561	0.295758	32

JD-8	0.654061	0.080452	2.346145	-2.37441	0.282954	33
pD-7	-0.56575	0.692555	1.148993	0.939851	0.27812	34
JD-9	0.565568	-0.20172	1.432851	-0.83599	0.220015	35
JC-5	0.207158	-0.06811	0.74555	0.634446	0.197845	36
JB-5	0.959163	-0.01601	-0.37418	-0.64394	0.197104	37
pC-2	0.089477	0.193668	-0.44633	1.129282	0.17167	38
pA-5	-0.27628	0.118162	1.405976	-0.17192	0.148571	39
pB-2	0.493962	0.292467	-1.10884	0.146393	0.140717	40
pD-9	-0.52128	0.552582	0.517031	0.259299	0.131062	41
pA-4	-0.11306	0.078769	-0.09682	0.725597	0.101592	42
pB-3	0.102351	0.302109	-1.62699	1.308003	0.097319	43
JC-6	0.018367	-0.35124	1.176749	-0.22832	0.092559	44
pC-4	-0.25487	-0.00345	0.15698	0.869695	0.077487	45
pD-13	-0.30167	-0.17149	0.74513	0.566554	0.07173	46
pA-3	-0.34114	-0.16493	-0.3724	1.97971	0.06734	47
pD-10	-0.44232	-0.1799	0.732211	0.924276	0.052039	48
pC-5	-0.88066	-0.03594	1.745116	0.434532	0.0458	49
pC-3	-0.55157	0.017376	0.176377	1.19364	0.023916	50
JD-11	0.127255	-0.01648	0.813683	-1.52778	0.014189	51
JA-9	0.225339	-0.35234	-0.39273	0.408434	0.013369	52
pC-9	-0.79438	0.574876	-0.10759	0.682845	-0.00322	53
JB-6	0.680685	-0.50947	0.183785	-1.22328	-0.01307	54
pD-14	-0.35083	-0.33364	1.158231	0.087129	-0.01915	55
JB-7	-0.30256	-0.08504	0.968849	-0.43645	-0.02974	56
JD-10	-0.08261	0.230951	0.473035	-1.2493	-0.03179	57
pA-9	-0.4699	0.40261	-0.52382	0.613737	-0.05581	58
pD-16	-0.62032	0.161186	0.854909	-0.07358	-0.05708	59
pD-15	-0.5763	0.040099	0.564131	0.360071	-0.06189	60
JC-8	0.149385	-0.27565	1.080076	-1.5828	-0.06623	61
JC-7	0.326162	-0.36848	1.342969	-2.18951	-0.06959	62
JA-8	0.649464	-0.82929	0.125618	-0.56232	-0.07615	63
pD-12	-0.44345	-0.13847	0.834065	-0.00457	-0.08081	64
pC-7	-1.10909	-0.16874	1.711178	0.902531	-0.08225	65
pC-6	-0.84246	-0.17849	1.257616	0.617663	-0.09325	66
JA-7	0.313309	-0.09898	0.06742	-1.44384	-0.09665	67
pA-2	0.359016	-0.49538	-1.76561	1.584946	-0.10307	68
pB-5	-0.71777	-0.02432	0.295317	0.791668	-0.1264	69
pA-6	-0.8279	-0.11102	0.724335	0.767917	-0.13689	70
JC-9	0.207739	-0.10984	0.09562	-1.4892	-0.14272	71
pD-11	-0.31452	-0.40614	0.501669	0.129903	-0.14714	72
pB-4	-0.32213	0.05507	-0.78245	0.322751	-0.15446	73
pA-12	-0.41432	-0.28677	-0.42546	0.881859	-0.1577	74
pC-11	-0.94594	0.296113	0.002978	0.452773	-0.17745	75

pC-8	-0.65251	0.199492	-0.05902	-0.0936	-0.17867	76
pA-10	-0.64396	0.238106	-0.13919	-0.11993	-0.19347	77
JD-12	-0.57642	0.552058	0.151629	-1.49617	-0.20273	78
pA-13	-0.27909	-0.32464	0.022135	-0.05291	-0.20775	79
JB-8	0.311361	-0.5687	0.786412	-2.07707	-0.21612	80
JB-9	-0.47039	-0.4732	0.083272	0.656655	-0.21653	81
JC-10	-0.39281	-0.19632	0.031881	-0.23736	-0.22294	82
pA-11	-0.61788	-0.06732	-0.24048	0.326698	-0.22368	83
pB-6	-0.84676	-0.56002	0.243301	1.587573	-0.22723	84
JA-10	-0.26133	-0.0172	-0.52879	-0.48128	-0.25105	85
pC-13	-0.8127	0.176814	-0.43945	0.428331	-0.26358	86
pA-8	-0.17737	-0.36578	-0.14505	-0.44771	-0.27081	87
JD-13	-0.52085	0.221318	0.266434	-1.40234	-0.27472	88
pC-12	-0.78478	0.322569	-0.15098	-0.47093	-0.28153	89
pC-15	-0.70691	-0.23291	-0.46037	0.860975	-0.28574	90
pC-16	-1.09551	-0.18092	0.208942	0.734469	-0.30205	91
pC-14	-0.69361	-0.63277	0.154716	0.746094	-0.30312	92
pA-7	-0.46448	-1.07532	0.478387	0.776898	-0.30679	93
JA-11	-0.64526	-0.10616	-0.50946	0.061462	-0.31062	94
JD-14	-0.45882	0.353145	-0.31196	-1.90689	-0.32062	95
pB-7	-0.97369	0.007433	-0.5298	0.64949	-0.32287	96
pB-9	-0.3481	-0.34688	-0.76863	-0.29887	-0.32387	97
pB-8	-1.04812	-0.09054	-0.58735	0.839237	-0.33098	98
pC-10	-0.76039	-0.14498	-0.12909	-0.40108	-0.36886	99
JC-11	-0.43513	0.039671	-0.41896	-1.44154	-0.37664	100
pA-14	-0.35883	-0.91814	-0.13561	0.322364	-0.37732	101
pB-15	-1.12259	-0.17375	-0.73726	1.318894	-0.38432	102
pB-14	-0.89436	-0.36826	-1.03311	1.393714	-0.38459	103
JD-15	-0.78268	0.207645	-0.33942	-1.19766	-0.39967	104
pB-11	-0.71649	-0.64074	-0.51038	0.854689	-0.40647	105
JB-11	-0.59369	-0.09978	-0.64524	-0.65385	-0.43571	106
pA-15	-0.48428	-1.01131	-0.60119	1.098633	-0.43674	107
pB-16	-0.91791	-0.348	-1.02307	1.201759	-0.4373	108
pA-16	-0.49357	-0.71694	-0.56378	0.315792	-0.44546	109
pB-12	-0.5665	-0.75226	-0.8818	0.974944	-0.45984	110
JB-10	-1.02217	-0.12144	-0.00373	-0.4037	-0.46999	111
JD-16	-0.5534	0.267051	-0.8523	-1.69435	-0.4944	112
pB-10	-0.49192	-0.40782	-0.33614	-0.89512	-0.50269	113
JA-12	-0.70821	-0.18043	-1.04551	-0.29879	-0.50762	114
JC-12	-0.8078	0.089063	-0.77356	-1.00947	-0.5302	115
JA-14	-0.87908	-0.32955	-0.59509	-0.27815	-0.53332	116
JA-13	-0.74185	-0.27015	-0.5451	-0.92889	-0.53492	117
JC-14	-0.7848	0.042669	-0.97653	-1.07113	-0.56312	118

pB-13	-0.63301	-0.84147	-0.87905	0.486434	-0.56876	119
JB-14	-0.35518	-0.64293	-1.37763	-0.30674	-0.58247	120
JB-15	-0.23146	-0.49626	-1.67607	-0.8299	-0.60054	121
JC-13	-0.67421	-0.45828	-0.61054	-0.9644	-0.61127	122
JB-12	-0.91064	-0.03195	-0.64	-1.34076	-0.61647	123
JA-15	-0.65905	-0.53962	-0.91972	-0.52754	-0.64728	124
JB-16	-0.30498	-0.4073	-1.5726	-1.19542	-0.65625	125
JB-13	-0.55079	-0.39592	-1.35813	-0.9092	-0.66852	126
JA-16	-0.4932	-0.38884	-1.18321	-1.44413	-0.71216	127
JC-16	-0.74079	-0.61024	-1.13145	-0.86773	-0.73879	128
JC-15	-0.6099	-0.54369	-1.01625	-1.74963	-0.81231	129

从综合得分结果来看，所有水样的得分都小于标准水样的得分，表明两地的煤矸石井下填充过程中对地下水环境的有机污染程度较轻，综合评价上看基本上可以达到国家水质指标地下水Ⅲ类水质标准；从不同粒径淋出水样的得分来看，粒径小的矸石 D 样对地下水的污染影响比较大，这也主要是由于粒径小，与淋溶液的接触面积就大，一些元素的溶出量也越大，从而导致指标超过标准的现象；相反中等粒径的得分较低，影响较小；从两地相比较来看，焦煤演马矿比平顶山污染严重，所得分数较高，排在靠前的位置，因此应给予相应的重视。

从因子分析计算过程中，我们可以明确有机综合指标、硝酸盐氮、总氮、pH 值都是淋出水样的重要污染因子指标，这些也是矸石填充采空区对地下水环境影响的主要因子，这也从定量化的角度验证了室内模拟实验分析得到的结果。

6.4.4 浸泡试验常规有机指标综合评价模型

根据因子分析综合评价的步骤，利用 SPSS 提供的因子分析方法，对本文中的浸泡试验数据进行评价，在这里结合指标选择原则和实验分析的实际情况，主要选择了 pH 值、DO、BOD₅、COD、高锰酸盐指数、氨氮、总氮、硝酸盐氮、总磷等九个指标分析评价。同时对标准样本（见表 3-6）同时进行计算，以便于准确地对污染程度给以分级处理，预测污染影响。

6.4.4.1 非参数检验

首先对平顶山和焦作两地的浸泡实验结果的 A、D 粒径分别做两个独立样本检验。应用 SPSS13.0 统计分析软件，选用 Mann-Whitney U 检验法，得到的检验结果如表 6-1 所示：

表 6-9 非参数统计检验的显著性结果

Tab.6-9 The obvious result of non-parameter statistics

变量 样品	pH 值	DO	BOD ₅	COD	高锰酸 盐指数	氨氮	总氮	硝酸盐 氮	总磷
矸石 A	0.000	0.075	0.796	0.912	0.971	0.280	0.739	0.063	0.040
矸石 D	0.000	0.393	0.796	0.853	0.247	0.971	0.143	0.042	0.113

从表可以看出, Mann-Whitney U 检验方法得到的显著性 P 除了 pH 值以外基本上都大于 0.05, 说明两地的检测值不具有显著的差异, 即来自同一个整体分布, 因此可以作为整体的综合评价统计模型进行分析。

6.4.4.2 建立因子模型

针对浸泡试验结果 (表 3-11 至表 3-14), 同样设 y_1 代表 pH 值, y_2 代表 DO, y_3 代表 BOD, y_4 代表水样的 COD, y_5 代表高锰酸盐指数, y_6 代表氨氮, y_7 代表总氮, y_8 代表硝酸盐氮, y_9 代表总磷。据此建立数据文件, 相应的代表含义为它们的变量标签, 对原始数据作标准化处理 (表 6-10), 得到变量间的相关矩阵 (表 6-11)。

表 6-10 初始数据的标准化表

Tab.6-10 Table of standardized original data

水样	pH	DO	BOD	COD	高锰酸盐 指数	氨氮	总氮	硝酸盐氮	总磷
JA-1	0.45411	0.91611	-1.21332	-1.42849	-1.26627	-0.83002	-1.53172	-0.37494	-0.86467
JA-2	0.16014	2.0543	-0.9515	-0.54677	-0.79258	-0.8532	-0.01953	-0.39225	-0.212
JA-3	0.6501	0.91611	-1.47514	-0.33352	-0.98517	-0.47065	-0.91382	-0.19169	-0.28608
JA-4	0.55211	0.20474	-0.68968	-0.96325	-0.63262	-0.19242	0.79971	-0.21359	-0.53304
JA-5	0.45411	0.20474	0.09579	-0.57572	-1.00309	0.3988	-0.17241	-0.07578	-0.46601
JA-6	0.84609	0.06246	-0.16603	-1.25389	-0.37535	-0.02626	0.98119	-0.17724	-0.20141
JA-7	1.04207	-0.07981	0.35761	1.11971	0.09261	0.11285	-0.74346	-0.1972	-0.63888
JA-8	0.74809	-0.36436	1.14307	0.40278	-0.16924	0.63838	-1.44118	-0.36571	-0.72708
JA-9	0.35612	-0.50663	0.61943	0.46576	-0.08602	0.10126	-0.97894	-0.47439	-0.67769
JA-10	0.55211	-0.50663	0.61943	0.4975	-0.15034	0.03943	-0.81136	-0.41908	-0.70238
JD-1	0.6501	0.48928	-0.9515	-1.90791	-1.02503	-0.55671	-1.54918	-0.4482	-0.68175
JD-2	0.84609	0.91611	-1.21332	-1.01295	0.2201	-0.51577	-0.08567	-0.29054	-0.63915
JD-3	0.35612	0.48928	-0.16603	-0.75011	-0.20005	-0.12867	1.29784	-0.08955	-0.34626
JD-4	1.04207	0.06246	-0.16603	-0.47884	-0.34215	0.06875	0.83829	-0.21942	0.17295
JD-5	1.14007	-0.22209	-0.16603	0.48997	0.48364	-0.22692	0.83288	0.00747	0.1841
JD-6	0.94408	-0.36436	0.61943	0.29621	0.6044	0.58049	1.28878	-0.05419	0.04515

JD-7	0.74809	-0.50663	0.35761	1.21658	0.74286	0.15972	-0.3875	-0.26144	0.0132
JD-8	0.6501	-0.64891	1.40489	1.65255	0.35405	0.12561	0.45938	-0.27864	-0.3862
JD-9	1.04207	-0.93346	0.35761	1.36191	0.21043	0.22796	-1.24728	-0.37239	-0.65246
JD-10	0.74809	-1.07573	0.88125	0.78127	-0.0047	-0.05634	-1.30087	-0.39808	--
pA-1	-0.8198	2.90794	-0.9515	-1.83549	-1.14974	-1.35555	-1.06988	-0.39039	-0.6918
pA-2	-1.30976	0.91611	-0.9515	-1.39233	-0.80977	-0.93049	-1.61749	-0.11835	-0.42367
pA-3	0.06214	-0.07981	-1.21332	-0.74505	-0.03822	-0.39723	-1.23786	-0.18768	-0.18377
pA-4	-0.52582	-0.36436	-0.68968	0.51596	-0.40347	-0.6484	-0.19425	-0.26704	-0.04618
pA-5	-1.40776	-0.50663	-0.42785	1.04202	-0.10397	0.03943	0.16275	-0.25086	-0.35664
pA-6	-1.50575	-0.50663	-0.16603	1.65961	-0.40583	-0.21175	0.53563	-0.21351	0.02438
pA-7	0.45411	-0.64891	-0.68968	0.27537	0.80006	-0.14219	-0.13389	-0.11992	0.39129
pA-8	-0.23184	-0.79118	0.35761	-0.5517	-0.63643	-0.43587	0.10795	0.15348	0.5183
pA-9	0.16014	-0.79118	1.14307	-0.61923	-0.43209	0.07034	-0.30386	0.20822	0.61708
pA-10	-0.32983	-0.93346	0.61943	-0.66191	-1.11717	0.41812	0.69567	0.19627	0.56769
pD-1	-2.1917	2.48112	-0.68968	-1.40074	-1.62377	-0.89184	0.50903	-0.11248	-0.44837
pD-2	-1.60374	1.05838	-0.68968	-0.30246	-1.13395	-0.78751	0.76715	-0.04923	-0.50835
pD-3	-0.42782	-0.07981	-0.9515	0.12405	0.39651	-0.5943	-0.00205	-0.19212	-0.0109
pD-4	0.35612	-0.64891	-0.68968	0.41728	0.53886	-0.18856	0.54715	-0.24993	-0.0356
pD-5	0.25813	-0.50663	-0.16603	0.92932	1.64742	-0.1306	0.35495	-0.24593	0.09141
pD-6	-1.01578	-0.64891	0.09579	1.93823	1.99588	0.42585	1.38147	0.00937	0.03849
pD-7	0.55211	-0.93346	0.61943	1.27138	2.10091	0.30992	1.72061	0.0986	0.75114
pD-8	-0.52582	-0.93346	0.35761	0.74473	1.1114	0.15922	0.76635	0.30481	0.70175
pD-9	-0.42782	-1.07573	0.88125	-0.08356	0.60559	0.61133	0.61863	0.28428	0.50418
pD-10	-0.03585	-1.07573	0.88125	0.04305	-0.28067	0.59974	2.30475	0.3252	0.62766

注：表中 J 代表焦作演马矿水样，P 代表平煤十二矿水样。

表 6-11 相关矩阵
Tab.6-11 The correlation matrix

变量	pH 值	DO	BOD	COD	高锰酸盐 指数	氨氮	总氮	硝酸盐氮	总磷
pH 值	1.000	-0.409	-0.211	0.103	-0.120	-0.341	0.001	-0.586	-0.520
DO	-0.409	1.000	-0.265	-0.634	-0.303	-0.063	-0.287	-0.249	0.053
BOD	-0.211	-0.265	1.000	0.347	0.557	0.852	0.058	0.684	0.700
COD	0.103	-0.634	0.347	1.000	0.566	0.207	0.242	-0.055	0.061
高锰酸盐 指数	-0.120	-0.303	0.557	0.566	1.000	0.666	0.202	0.549	0.638
氨氮	-0.341	-0.063	0.852	0.207	0.666	1.000	0.006	0.897	0.865
总氮	0.001	-0.287	0.058	0.242	0.202	0.006	1.000	-0.060	0.091
硝酸盐氮	-0.586	-0.249	0.684	-0.055	0.549	0.897	-0.060	1.000	0.945
总磷	-0.520	0.053	0.700	0.061	0.638	0.865	0.091	0.945	1.000

由相关矩阵中指标间的相关系数可知：每个变量至少与其它变量之一有较大的相关系数；pH 值与 DO、BOD、高锰酸盐指数、硝酸盐氮、总磷呈现负相关；DO

与 COD 呈现较高的负相关；氨氮与 BOD、高锰酸盐指数、总磷、硝酸盐氮也有较高的正相关。用主成分分析法求解特征向量和相应的特征值，见表 6-12。

表 6-12 特征值和方差贡献率

Tab.6-12 The eigenvalue and variance explained			
因子	特征值	方差贡献率 (%)	累积方差贡献率 (%)
F ₁	4.246	47.178	47.178
F ₂	2.265	25.166	72.344
F ₃	0.952	10.579	82.923
F ₄	0.626	6.951	89.874
F ₅	0.455	5.054	94.928
F ₆	0.270	2.998	97.926
F ₇	0.102	1.130	99.056
F ₈	0.074	0.823	99.879
F ₉	0.011	0.121	100.000

由此表可以得出前面四个主因子提供了原始资料 89.874% 的信息，也就是说这些主因子和变量之间的相关程度较高。我们选择前四个主因子代表对九项指标提供的全部信息；同上对因子载荷矩阵进行旋转。

6.4.4.3 进行因子旋转

表 6-13 旋转前后因子载荷矩阵

Tab.6-13 The component matrix								
因子 变量	最大方差正交旋转前				最大方差正交旋转后			
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
pH 值	-0.479	0.542	-0.390	0.487	-0.284	0.076	-0.908	-0.029
DO	-0.079	-0.885	0.105	-0.070	-0.043	-0.692	0.531	-0.209
BOD	0.846	0.183	-0.204	0.172	0.863	0.258	-0.091	-0.010
COD	0.294	0.799	-0.022	-0.465	0.080	0.964	-0.028	0.074
高锰酸盐 指数	0.762	0.396	-0.008	-0.144	0.641	0.570	0.087	0.114
氨氮	0.951	-0.031	-0.153	0.149	0.963	0.122	0.084	-0.032
总氮	0.102	0.430	0.847	0.281	0.011	0.156	-0.010	0.983
硝酸盐氮	0.916	-0.372	-0.014	0.069	0.910	-0.123	0.368	-0.046
总磷	0.936	-0.188	0.077	0.103	0.910	0.003	0.296	0.103

从表 6-13 旋转后因子载荷矩阵表中可以看出，第一主因子主要由变量氨氮、硝酸盐氮、总磷、BOD、高锰酸盐指数共同表征；第二主因子由变量 DO、COD 共同表征。第三主因子由变 pH 值表征；第四主因子则由变量总氮表征。对照矸石淋出水样的四个公因子表征的内容，我们也可以知道，无论是浸泡样还是淋溶样有机综合指标、硝酸盐氮、总氮、pH 值是重要的检测因子，采用矸石填充采空区时，必须重视这些对地下水影响的这些主要因子的污染程度。

6.4.4.4 求因子得分

使用最大方差正交旋转获得合理的因子载荷，并由此计算得出公因子方差和方差贡献，最后计算得到因子得分系数，结果如下表 6-14 和表 6-15。

表 6-14 最大方差正交旋转因子载荷矩阵

Tab.6-14 The varimax rotation component matrix

因子 变量	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	公因子方差
pH 值	-0.284	0.076	-0.908	-0.029	0.911737
DO	-0.043	-0.692	0.531	-0.209	0.806355
BOD	0.863	0.258	-0.091	-0.010	0.819714
COD	0.080	0.964	-0.028	0.074	0.941956
高锰酸盐指数	0.641	0.570	0.087	0.114	0.756346
氨氮	0.963	0.122	0.084	-0.032	0.950333
总氮	0.011	0.156	-0.010	0.983	0.990846
硝酸盐氮	0.910	-0.123	0.368	-0.046	0.980769
总磷	0.910	0.003	0.296	0.103	0.926334
方差贡献	3.828245	1.859758	1.353255	1.043132	
方差贡献率	0.425585	0.206749	0.150441	0.115965	

表 6-15 因子得分系数矩阵

Tab.6-15 The component score coefficient matrix

因子 变量	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
pH 值	0.173	-0.241	-0.870	-0.010
DO	-0.038	-0.261	0.323	-0.065
BOD	0.296	-0.028	-0.276	-0.052
COD	-0.179	0.711	0.337	-0.178
高锰酸盐指数	0.086	0.308	0.114	-0.020
氨氮	0.308	-0.081	-0.172	-0.045
总氮	-0.001	-0.150	-0.003	1.004
硝酸盐氮	0.250	0.141	0.057	-0.010
总磷	0.249	-0.112	0.021	0.118

6.4.4.5 综合评价结果及分析

结合综合评价计算公式： $E = \sum_{i=1}^m \alpha_i f_i$ ，计算出水样的综合得分，以标准样的得分值为参照，得分越大，表明污染程度越严重，最后对水样点就污染程度进行排序和分析，结果见表 6-16。

表 6-16 水样综合评价结果

Tab.6-16 The results of comprehensive evaluation of water samples

水样	F ₁ 得分	F ₂ 得分	F ₃ 得分	F ₄ 得分	综合得分	综合排名
标准	5.444449	0.893877	2.328227	-1.19692	2.713344	1
JD-10	0.683685	-0.20984	-0.65534	2.380199	0.718457	2
JD-9	0.679035	0.327609	-0.25782	0.681383	0.64267	3
JD-8	0.311843	1.06869	0.437355	0.734556	0.504645	4
JD-7	0.572858	1.290842	-0.32192	1.555814	0.425011	5
JD-6	-0.15631	2.159595	1.452358	1.034714	0.39695	6
JD-5	-0.08921	1.155244	0.167896	0.216108	0.285922	7
JD-4	-0.2762	0.467455	-0.11122	0.545551	0.2512	8
JD-3	-0.57452	0.383479	0.787092	0.054253	0.228966	9
JD-2	-0.9474	-0.43602	1.815932	0.805786	0.206873	10
JD-1	-0.98146	-1.56587	2.377416	0.677731	0.174819	11
JA-10	0.502675	-0.68305	-0.58683	0.916588	0.112439	12
JA-9	0.697477	-0.43733	-0.95466	-0.12826	0.090719	13
JA-8	0.172901	-0.35322	-0.31675	0.333701	0.047925	14
JA-7	-0.05762	0.49231	-0.20408	-0.07217	0.047029	15
JA-6	-0.73542	1.458724	1.728365	0.321641	0.038191	16
JA-5	-0.68593	1.1693	1.489446	0.007908	0.025632	17
JA-4	-0.68609	0.532888	0.753926	-0.18759	-0.0084	18
JA-3	-0.42907	-0.2897	0.057077	-1.0437	-0.04052	19
JA-2	-0.78351	-0.78741	1.285733	-1.36384	-0.09015	20
JA-1	-0.99059	-1.90119	1.365058	-0.87252	-0.1028	21
PD-10	0.050824	0.829401	-0.99837	-1.48091	-0.10621	22
PD-9	-0.08818	1.204807	-0.89425	-1.55076	-0.11183	23
PD-8	0.16002	1.18225	-0.61264	0.074169	-0.12671	24
PD-7	0.08815	1.042563	-0.45944	-0.61662	-0.12882	25
PD-6	0.534677	-0.00604	-1.04713	1.190902	-0.15143	26
PD-5	0.087399	0.15907	-0.75669	0.782853	-0.1519	27
PD-4	0.193593	-0.89025	-1.06419	0.947381	-0.15965	28
PD-3	-0.0386	-0.96192	-0.37569	1.379648	-0.16238	29
PD-2	-0.43789	-0.97621	-0.3626	0.03567	-0.2398	30
PD-1	-0.38613	-1.63934	-0.84422	-1.23501	-0.26035	31
PA-10	-0.07057	0.427332	-0.70741	-0.98542	-0.30518	32
PA-9	-0.08173	0.481374	-0.55303	-1.14666	-0.31787	33
PA-8	0.320554	0.311389	-1.10916	-1.66936	-0.35495	34
PA-7	-0.07618	0.730444	-0.68502	-1.04992	-0.4386	35
PA-6	0.183491	-1.37017	-1.14821	1.191115	-0.44245	36
PA-5	0.103944	-0.84878	-0.74593	-0.14557	-0.46098	37
PA-4	-0.24458	-1.12169	-0.61326	0.95195	-0.52354	38
PA-3	-0.64721	-0.71483	-0.02049	-0.83841	-0.71047	39

PA-2	-0.71591	-1.14052	0.632214	0.025216	-0.77348	40
PA-1	-0.73175	-1.37927	-0.28222	-1.32018	-0.79214	41

从综合得分结果来看，所有水样的得分都小于标准水样的得分，表明两地的煤矸石井下填充过程中浸泡液对地下水环境的有机污染程度较轻，综合评价上看可以达到国家水质指标地下水Ⅲ类水质标准；从不同粒径浸出水样的得分来看，无论是平顶山还是焦作地区的浸泡样，粒径小的矸石 D 样对地下水的污染影响都比大粒径的 A 样污染程度深，这主要是由于粒径越小与浸溶液的接触面积就越大，元素的溶出量也越大；从两地相比较来看，焦煤演马矿比平顶山污染严重，得分分数较高，这与淋溶样的得分结果也是一致的；从浸泡溶出水样的顺序来看，污染的综合得分都是由小变大，说明浸泡的有机污染溶出量在不断增加。

综合常规有机指标淋溶和浸泡的结果可知：

(1)粒径的大小的对污染影响有直接关系，越小的粒径有机污染相对较严重，主要由于粒径越小与溶出液的接触面积就越大，有机污染元素的溶出量也越大。

(2)平顶山和焦作两煤矿比较来看，都是焦作煤矸石填充的污染程度比平顶山的污染严重。

(3)我们可以明确有机综合指标、硝酸盐氮、总氮、pH 值都是溶出水样的重要污染因子指标，这些也是矸石填充采空区对地下水环境影响的主要因子，这也从定量化的角度验证了室内模拟试验分析得到的结果。在实施填充的过程中，应采取一定的措施来加以控制。

6.4.5 特定有机物 PAHs 淋溶试验综合评价模型

根据因子分析综合评价的步骤，利用 SPSS 提供的因子分析方法，本部分对第五章检测出的特定有机污染物 PAHs 淋溶试验数据进行评价，主要选择了检测出的蔡、萘、芴、菲和蒽等五个主要指标进行分析评价。

6.4.5.1 非参数检验

首先对第五章平顶山和焦作两地的特定有机物 PAHs 淋溶试验结果(见表 5-3)分别做两个独立样本检验。应用 SPSS13.0 统计分析软件，选用 Mann-Whitney U 检验法，得到的检验结果如表 6-17 所示：

表 6-17 非参数统计检验的显著性结果

Tab.6-17 The obvious result of non-parameter statistics

变量 样品	萘	茚	芴	菲和蒽
矽石样	0.093	0.548	0.485	0.589

从表可以看出, Mann-Whitney U 检验方法得到的显著性 P 全部都大于 0.05, 说明两地的检测值不具有显著的差异, 即来自同一整体分布, 可以继续进行以下的因子分析。

6.4.5.2 建立因子模型

针对淋溶试验结果, 设 x_1 代表萘, x_2 代表茚, x_3 代表芴, x_4 代表菲和蒽。据此建立数据文件, 相应的代表含义为它们的变量标签, 对原始数据作标准化处理 (表 6-18), 得到变量间的相关矩阵 (表 6-19)。

表 6-18 初始数据的标准化表

Tab.6-18 Table of standardized original data

PAHs 样品名	萘	茚	芴	菲和蒽
焦淋矽 1	-0.28775	2.68012	2.3356	1.13498
焦淋矽 2	-0.17175	2.12302	2.10821	1.57494
焦淋矽 3	0.58224	2.0116	1.88082	2.37175
焦淋矽 4	0.00225	2.12302	1.42604	2.12422
焦淋矽 5	1.27823	0.56315	1.65343	1.84373
焦淋矽 6	-0.51975	0.78599	1.19865	1.36178
平淋矽 1	-0.92574	-1.10815	-0.84787	-0.53218
平淋矽 2	-0.46175	-0.66247	-1.30265	-0.87061
平淋矽 3	-0.51975	-0.77389	-1.07526	-0.71345
平淋矽 4	-1.62173	-0.66247	-1.07526	-0.92359
平淋矽 5	0.87224	2.90296	1.65343	1.46101
平淋矽 6	-0.05575	2.34586	0.97126	1.51611

表 6-19 相关矩阵

Tab.6-19 The correlation matrix

变量	萘	茚	芴	菲和蒽
萘	1.000	0.202	0.436	0.356
茚	0.202	1.000	-0.062	-0.056
芴	0.436	-0.062	1.000	0.833
菲和蒽	0.356	-0.056	0.833	1.000

由相关矩阵中指标间的相关系数可知：每个变量至少与其它变量之一有较大的相关系数；萑与芴、菲和蒽呈现负相关；芴与菲和蒽呈现较高的正相关。从相关矩阵出发，用主成分分析法求解特征向量和相应的特征值，见表 6-20。

表 6-20 特征值和方差贡献率

Tab.6-20 The eigenvalue and variance explained

因子	特征值	方差贡献率 (%)	累积方差贡献率 (%)
F ₁	2.115	52.875	52.875
F ₂	1.118	27.962	80.837
F ₃	0.605	15.125	95.605
F ₄	0.162	4.038	100.000

通过观察特征值、方差分布情况，我们可以看出前面三个主因子提供了原始资料 95.605% 的信息，下面对因子载荷矩阵进行旋转，做进一步分析。

6.4.5.3 进行因子旋转

表 6-21 旋转前后因子载荷矩阵

Tab.6-21 The component matrix

因子 变量	最大方差正交旋转前			最大方差正交旋转后		
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₁	F ₂	F ₃
萘	0.657	0.446	-0.607	0.235	0.964	0.115
萑	0.22	0.928	0.372	-0.046	0.103	0.994
芴	0.931	-0.156	0.156	0.923	0.244	-0.049
菲和蒽	0.904	-0.186	0.271	0.953	0.129	-0.022

从表 6-21 旋转后因子载荷矩阵表中可以看出，第一主因子主要由变量芴、菲和蒽共同表征；第二主因子由变量萘表征；第三主因子由变量萑表征。

6.4.5.4 求因子得分

通过比较分析，确定使用最大方差正交旋转获得合理的因子载荷，并由此计算出公因子方差和方差贡献，最后计算得到因子得分系数，如表 6-22、6-23。

表 6-22 最大方差正交旋转因子载荷矩阵

Tab.6-22 The varimax rotation component matrix

因子 变量	F ₁	F ₂	F ₃	公因子方差
萘	0.657	0.446	-0.607	0.999014
萑	0.022	0.928	0.372	1.000052
芴	0.931	-0.156	0.156	0.915433

菲和蒽	0.904	-0.186	0.271	0.925253
方差贡献	2.11611	1.119032	0.60461	
方差贡献率	0.526885	0.278625	0.15054	

表 6-23 因子得分系数矩阵

Tab.6-23 The component score coefficient matrix				
因子	F ₁	F ₂	F ₃	
变量				
萘	-0.220	1.095	-0.120	
芴	0.064	-0.134	1.022	
芘	0.526	-0.056	0.006	
菲和蒽	0.597	-0.223	0.073	

6.4.5.5 综合评价结果及分析

根据计算确定后的因子得分 f_i 以及表 6-22 中公因子的方差贡献率, 结合综合评价计算公式: $E = \sum_{i=1}^m \alpha_i f_i$, 最后计算出水样的综合得分, 给予各水样水质污染程度的定量化描述, 得分越大, 表明污染程度越严重, 由此便可对水样点就特定有机指标因子分析的指标综合污染程度进行排序和分析, 具体结果见表 6-24。

表 6-24 水样综合评价结果

Tab.6-24 The results of comprehensive evaluation of water samples					
水样	F ₁ 得分	F ₂ 得分	F ₃ 得分	综合得分	综合排名
平淋研 3	2.425896	0.258762	-0.6924	1.246032	1
平淋研 4	1.20964	0.85051	0.441683	0.940805	2
平淋研 1	-0.07403	0.040751	1.752124	0.236112	3
平淋研 2	-0.03698	1.047663	-0.27476	0.231058	4
焦淋研 1	-0.3538	0.199394	1.752372	0.132949	5
焦淋研 4	0.270416	-0.29248	-0.52296	-0.01774	6
平淋研 6	-1.47606	2.259288	-0.8539	-0.27676	7
焦淋研 5	0.017674	-0.84229	-0.55492	-0.30891	8
焦淋研 3	-0.30734	-0.67397	-0.64526	-0.44686	9
焦淋研 6	-0.30106	-0.89445	-0.47314	-0.47907	10
焦淋研 2	-0.51987	-0.6743	-0.62099	-0.55527	11
平淋研 5	-0.86474	-1.25744	0.528632	-0.72639	12

萘、芴、芘、菲和蒽指标的综合得分表明, 两地的煤研石井下填充过程中对地下水环境的有机污染程度相比较平顶山的淋溶水样 3 和 4 析出量较多, 排在靠前的位置; 从两地的出峰顺序结果来看, 两地都以淋溶第三和第四阶段为 PAHs

析出高峰，即 24-48 小时内，这点也与总量评价的结论一致；从因子分析计算过程中，我们可以明确 PAHs 中主要污染因子为萘、苊、芴、菲和蒽。

6.4.6 特定有机物 PAHs 浸泡试验综合评价模型

本部分对特定有机污染物 PAHs 浸泡试验数据进行因子分析和综合评价，同样主要选择了检测出的萘、苊、芴、菲和蒽等五个主要指标来分析评价。

6.4.6.1 非参数检验

首先对平顶山和焦作两地的浸泡实验结果（见表 5-3）的分别做两个独立样本检验。应用 SPSS13.0 统计分析软件，选用 Mann-Whitney U 检验法，得到的检验结果如表 6-25 所示：

表 6-25 非参数统计检验的显著性结果

Tab.6-25 The obvious result of non-parameter statistics

变量 样品	萘	苊	芴	菲和蒽
矸石样	0.662	0.792	0.485	0.699

从表可知，Mann-Whitney U 检验方法得到的显著性 P 全部都大于 0.05，说明两地的检测值不具有显著的差异，即来自同一个整体分布，下面做进一步因子分析。

6.4.6.2 建立因子模型

针对文中第五章浸泡试验结果，设 Y_1 代表萘， Y_2 代表苊， Y_3 代表芴， Y_4 代表菲和蒽。据此建立数据文件，相应的代表含义为它们的变量标签，对原始数据作标准化处理（表 6-26），得到变量间的相关矩阵（表 6-27）。

表 6-26 初始数据的标准化表

Tab.6-26 Table of standardized original data

PAHs 样品名	萘	苊	芴	菲和蒽
焦浸矸 1	-1.33282	-0.98441	-0.18382	-1.26469
焦浸矸 2	-1.21106	-0.92078	-0.86273	2.47183
焦浸矸 3	1.77214	1.92948	2.12447	0.83979
焦浸矸 4	-0.26739	0.88608	0.55681	0.18697
焦浸矸 5	0.14356	0.05899	-0.19616	-0.50021
焦浸矸 6	--	--	-0.49241	-0.64451

平浸研 1	-0.0505	-0.57723	-1.23675	-0.79569
平浸研 2	-0.55278	-0.53905	-0.94914	-0.74931
平浸研 3	1.69603	1.36961	1.48259	0.78825
平浸研 4	-0.37774	0.14807	0.45806	-0.20816
平浸研 5	-0.21032	-1.00985	-0.22085	0.03235
平浸研 6	0.39089	-0.36091	-0.48007	-0.15662

表 6-27 相关矩阵

Tab.6-27 The correlation matrix

变量	蔡	茺	芴	菲和蒽
蔡	1.000	0.828	0.731	0.177
茺	0.828	1.000	0.884	0.254
芴	0.731	0.884	1.000	0.295
菲和蒽	0.177	0.254	0.295	1.000

由相关矩阵中指标间的相关系数可知：大部分的相关系数的绝对值大于 0.5，每个变量至少与其它变量之一有较大的相关系数；蔡与芴、茺呈现较高的正相关。下面用主成分分析法求解特征向量和相应的特征值，见表 6-28。

表 6-28 特征值和方差贡献率

Tab.6-28 The eigenvalue and variance explained

因子	特征值	方差贡献率 (%)	累积方差贡献率 (%)
F ₁	2.733	68.317	68.317
F ₂	0.907	22.685	91.002
F ₃	0.265	6.637	97.640
F ₄	0.094	2.360	100.000

通过观察特征值、方差分布情况，我们可以看出前面两个主因子提供了原始资料 91.002%的信息，因此选取 F₁、F₂ 对因子载荷矩阵进行旋转。

6.4.6.3 进行因子旋转

表 6-29 旋转前后因子载荷矩阵

Tab.6-29The component matrix

因子 变量	最大方差正交旋转前		最大方差正交旋转后	
	F ₁	F ₂	F ₁	F ₂
蔡	0.891	-0.211	0.915	0.038
茺	0.959	-0.126	0.957	0.138
芴	0.931	-0.053	0.911	0.201
菲和蒽	0.390	0.919	0.127	0.990

从表 6-29 旋转后因子载荷矩阵表中可以看出，第一主因子主要由变量蔡、茺、芴共同表征；第二主因子由变量菲和蒽来表征。

6.4.6.4 求因子得分

使用最大方差正交旋转获得合理的因子载荷，并由此计算得出公因子方差和方差贡献，最后计算得到因子得分系数，如表 6-30 和表 6-31。

表 6-30 最大方差正交旋转因子载荷矩阵
Tab.6-30 The varimax rotation component matrix

因子 变量	F ₁	F ₂	公因子方差
萘	0.915	0.038	0.838669
茚	0.957	0.138	0.934893
芴	0.911	0.201	0.870322
菲和蒽	0.127	0.990	0.996229
方差贡献	2.599124	1.040989	
方差贡献率	0.649775	0.260245	

表 6-31 因子得分系数矩阵
Tab.6-31 The component score coefficient matrix

因子 变量	F ₁	F ₂
萘	0.377	-1.135
茚	0.375	-0.039
芴	0.344	0.036
菲和蒽	-0.137	1.013

6.4.6.5 综合评价结果及分析

根据计算确定后的因子得分 f_i 以及表 6-30 中公因子的方差贡献率，结合综合评价计算公式： $E = \sum_{i=1}^m \alpha_i f_i$ ，最后计算出水样的综合得分，由此便可对水样点就污染程度进行排序和分析，具体结果见表 6-32。

表 6-32 水样综合评价结果
Tab.6-32 The results of comprehensive evaluation of water samples

水样	F ₁ 得分	F ₂ 得分	综合得分	综合排名
焦浸研 3	2.007418	-1.15944	1.002632	1
平浸研 3	1.555028	-1.12654	0.717242	2
焦浸研 4	0.397402	0.478376	0.382717	3
平浸研 4	0.099209	0.228584	0.123951	4
焦浸研 2	-1.43728	3.883369	0.076717	5
焦浸研 5	0.077293	-0.67902	-0.12649	6

焦浸矸 6	-0.00204	-0.84321	-0.2271	7
平浸矸 6	-0.13166	-0.60552	-0.24314	8
平浸矸 5	-0.53839	0.302917	-0.271	9
焦浸矸 1	-0.7616	0.263394	-0.42632	10
平浸矸 2	-0.63439	-0.14479	-0.44989	11
平浸矸 1	-0.55193	-0.77073	-0.55921	12

蔡、茈、芴、菲和蒽指标的综合得分表明，两地的煤矸石井下填充过程中对地下水环境 PAHs 的影响相比较来看，两地的浸泡水样析出量相当；从两地的出峰顺序结果来看，两地都以浸泡第三和第四阶段为 PAHs 析出高峰，这点也与总量评价的结论一致；从因子分析计算过程中，我们可以明确 PAHs 中主要污染因子为蔡、茈、芴、菲和蒽。

6.4.7 特定有机物 PCBs 淋溶试验综合评价模型

本部分对本文中的特定有机污染物 PCBs 浸泡试验的数据（见表 5-5）进行评价，根据因子分析综合评价的步骤，利用 SPSS 提供的因子分析方法，主要选择了 PCB28、PCB52、PCB118、PCB153 等四个检测出的主要指标进行因子分析和综合评价。

6.4.7.1 非参数检验

首先对平顶山和焦作两地的淋溶试验结果的分别做两个独立样本检验。应用 SPSS13.0 统计分析软件，选用 Mann-Whitney U 检验法，得到的检验结果如表 6-33 所示：

表 6-33 非参数统计检验的显著性结果

Tab.6-33 The obvious result of non-parameter statistics				
变量	PCB28	PCB52	PCB118	PCB153
样品				
矸石样	0.818	0.333	0.310	0.818

可以看出，Mann-Whitney U 检验方法得到的显著性 P 全部都大于 0.05，说明两地的检测值不具有显著的差异，即来自同一个整体分布，因此可以继续做整体的综合评价统计模型分析。

6.4.7.2 建立因子模型

针对文中第五章淋溶试验结果，设 z_1 代表 PCB28， z_2 代表 PCB52， z_3 代表 PCB118，

z_4 代表 PCB153。据此建立数据文件，相应的代表含义为它们的变量标签，对原始数据作标准化处理（表 6-34），得到变量间的相关矩阵（表 6-35）。

表 6-34 初始数据的标准化表

Tab.6-34 Table of standardized original data

PCB s 样品名	PCB28	PCB52	PCB118	PCB153
焦淋矸 1	0.53469	--	-1.45969	-2.27154
焦淋矸 2	-0.14536	--	0.81709	0.74662
焦淋矸 3	1.67964	--	0.66033	0.46993
焦淋矸 4	0.91122	--	-0.59377	0.52024
焦淋矸 5	-0.44504	--	-0.03017	0.82208
焦淋矸 6	-1.67067	-0.73213	-1.43357	-1.06443
平淋矸 1	1.03801	--	1.75766	1.27484
平淋矸 2	-0.0032	-0.67785	0.85815	0.34416
平淋矸 3	-1.40172	0.62486	0.56329	0.46993
平淋矸 4	0.59232	1.76861	-1.09018	-0.98142
平淋矸 5	-0.36436	-0.45685	-0.13468	-0.17148
平淋矸 6	-0.72552	-0.52664	0.08553	-0.15891

表 6-35 相关矩阵

Tab.6-35 The correlation matrix

变量	PCB28	PCB52	PCB118	PCB153
PCB28	1.000	0.262	0.223	0.147
PCB52	0.262	1.000	-0.147	-0.099
PCB118	0.223	-0.147	1.000	0.846
PCB153	0.147	-0.099	0.846	1.000

由相关矩阵中指标间的相关系数可知：PCB52 与 PCB118 和 PCB153 呈现负相关；PCB118 与 PCB153 呈现较高的正相关。下面用主成分分析法求解特征向量和相应的特征值，见表 6-36。

表 6-36 特征值和方差贡献率

Tab.6-36 The eigenvalue and variance explained

因子	特征值	方差贡献率 (%)	累积方差贡献率 (%)
F ₁	1.931	48.286	48.286
F ₂	1.258	31.438	79.724
F ₃	0.665	16.618	96.342
F ₄	0.146	3.658	100.000

通过观察特征值、方差分布情况，我们可以看出前面三个主因子提供了原始资料 96.342%的信息，下面对因子载荷矩阵进行旋转，做进一步分析。

6.4.7.3 进行因子旋转

表 6-37 旋转前后因子载荷矩阵

Tab.6-37The component matrix

因子 变量	最大方差正交旋转前			最大方差正交旋转后		
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₁	F ₂	F ₃
PCB28	0.332	0.753	-0.567	0.112	0.983	0.139
PCB52	-0.157	0.826	0.540	-0.078	0.137	0.987
PCB118	0.957	-0.056	0.077	0.945	0.143	-0.102
PCB153	0.938	-0.071	0.213	0.964	0.033	-0.021

从表 6-37 旋转后因子载荷矩阵表中可以看出，第一主因子主要由变量 PCB118、PCB153 共同表征；第二主因子由变量 PCB28 表征；第三主因子由变量 PCB52 表征。

6.4.7.4 求因子得分

通过比较分析，确定使用最大方差正交旋转获得合理的因子载荷，并由此计算出公因子方差和方差贡献，最后计算得到因子得分系数（表 6-38 和表 6-39）。

表 6-38 最大方差正交旋转因子载荷矩阵

Tab.6-38 The varimax rotation component matrix

因子 变量	F ₁	F ₂	F ₃	公因子方差
PCB28	0.112	0.983	0.139	0.998154
PCB52	-0.078	0.137	0.987	0.999022
PCB118	0.945	0.143	-0.102	0.923878
PCB153	0.964	0.033	-0.021	0.930826
方差贡献	1.840949	1.006596	1.004335	
方差贡献率	0.460452	0.251767	0.251201	

表 6-39 因子得分系数矩阵

Tab.6-39 The component score coefficient matrix

因子 变量	F ₁	F ₂	F ₃
PCB28	-0.104	1.041	-0.146
PCB52	0.079	-0.149	1.035
PCB118	0.510	0.011	-0.013
PCB153	0.555	-0.143	0.114

6.4.7.5 综合评价结果及分析

根据计算确定后的因子得分 f_i 以及表 6-38 中公因子的方差贡献率，结合综合评价计算公式： $E = \sum_{i=1}^m \alpha_i f_i$ ，最后计算出水样的综合得分，给予各水样水质污

染程度的定量化描述, 对水样点就污染程度进行排序和分析, 具体结果见表 6-40。

表 6-40 水样综合评价结果

Tab.6-8 The results of comprehensive evaluation of water samples

水样	F ₁ 得分	F ₂ 得分	F ₃ 得分	综合得分	综合排名
平淋矸 1	1.495991	0.917599	-0.02906	0.912554	1
焦淋矸 3	0.422898	1.688567	-0.20023	0.569552	2
焦淋矸 2	0.846208	-0.2491	0.095725	0.350969	3
焦淋矸 1	-1.06075	0.865384	-0.31803	0.21089	4
平淋矸 3	0.743232	-1.6133	0.89763	0.161533	5
焦淋矸 4	-0.10886	0.867653	-0.066	0.151744	6
焦淋矸 5	0.487153	-0.58118	0.159096	0.117954	7
平淋矸 2	0.575448	0.057893	-0.67303	0.110476	8
平淋矸 4	-1.02256	0.481433	1.646323	0.063927	9
平淋矸 5	-0.16206	-0.28819	-0.43744	-0.25706	10
平淋矸 6	-0.01073	-0.65313	-0.45837	-0.28452	11
焦淋矸 6	-1.20597	-1.49364	-0.61655	-1.08622	12

从特定有机物 PCBs 的淋溶试验综合得分结果来看, 焦煤演马矿比平顶山污染程度相当; 从淋溶水样顺序看, 两地的析出的污染物都呈现先增大后变小的趋势; 从因子分析计算过程中, 我们可以明确 PCB28、PCB52 对淋出水样的重要污染程度贡献较大, 而 PCB118 和 PCB153 也是矸石填充采空区对地下水环境影响的重要污染因子。

6.4.8 特定有机物 PCBs 浸泡试验综合评价模型

本部分对特定有机物 PCBs 浸泡试验中的数据进行评价, 同样也选择了 PCB28、PCB52、PCB118、PCB153 等四个检测出的主要指标进行分析评价。

6.4.8.1 非参数检验

对两地淋溶试验结果 (见表 5-5) 分别做两个独立样本检验。应用 SPSS13.0 统计分析软件, 选用 Mann-Whitney U 检验法, 得到的检验结果如表 6-41 所示:

表 6-41 非参数统计检验的显著性结果

Tab.6-41 The obvious result of non-parameter statistics				
变量	PCB28	PCB52	PCB118	PCB153
样品				
矸石样	0.132	0.429	0.240	0.026

可以看出, Mann-Whitney U 检验方法得到的显著性 P 基本上都大于 0.05,

说明两地的检测值不具有显著的差异，即来自同一个整体分布，因此可以作为整体的综合评价统计模型进行分析。

6.4.8.2 建立因子模型

针对文中第五章特定有机物 PCBs 浸泡试验结果，设 w_1 代表 PCB28， w_2 代表 PCB52， w_3 代表 PCB118， w_4 代表 PCB153。据此建立数据文件，相应的代表含义为它们的变量标签，对原始数据作标准化处理（表 6-42），得到变量间的相关矩阵（表 6-43）。

表 6-42 初始数据的标准化表

Tab.6-42 Table of standardized original data

PCBs 样品名	PCB28	PCB52	PCB118	PCB153
焦浸矸 1	0.34484	-1.32808	-0.24972	0.28903
焦浸矸 2	0.10812	-0.95564	-0.27767	-0.00186
焦浸矸 3	0.08536	0.32996	0.11849	2.47077
焦浸矸 4	1.63316	-0.00492	-0.28424	-0.04662
焦浸矸 5	-0.08763	-0.09476	-0.11986	0.55196
焦浸矸 6	-0.64302	--	-0.35821	0.15477
平浸矸 1	2.11116	-0.49498	-0.32369	-0.50534
平浸矸 2	-0.64302	2.44541	-0.27767	0.31141
平浸矸 3	-0.86154	0.79569	-0.50616	-0.31514
平浸矸 4	-1.05729	-0.45414	-0.34178	-0.1585
平浸矸 5	-1.02087	0.1176	3.1316	-1.04239
平浸矸 6	0.03073	-0.35613	-0.51109	-1.7081

表 6-43 相关矩阵

Tab.6-43 The correlation matrix

变量	PCB28	PCB52	PCB118	PCB153
PCB28	1.000	-0.332	-0.295	0.025
PCB52	-0.332	1.000	0.041	0.162
PCB118	-0.295	0.041	1.000	-0.181
PCB153	0.025	0.162	-0.181	1.000

由相关矩阵中指标间的相关系数可知：PCB28 与 PCB52、PCB118 呈现负相关；PCB153 与 PCB118 呈现负相关；其余为正相关。下面用主成分分析法求解特征向量和相应的特征值，见表 6-44。

表 6-44 特征值和方差贡献率

Tab.6-44 The eigenvalue and variance explained

因子	特征值	方差贡献率 (%)	累积方差贡献率 (%)
F ₁	1.467	36.665	36.665
F ₂	1.222	30.562	67.227
F ₃	0.737	18.430	85.657
F ₄	0.574	14.343	100.000

通过观察特征值、方差分布情况，我们可以看出前面三个主因子提供了原始资料 85.657% 的信息，下面对因子载荷矩阵进行旋转，做进一步分析。

6.4.8.3 进行因子旋转

表 6-45 旋转前后因子载荷矩阵

Tab.6-45 The component matrix

因子 变量	最大方差正交旋转前			最大方差正交旋转后		
	F ₁	F ₂	F ₃	F ₁	F ₂	F ₃
PCB28	-0.836	-0.031	0.050	-0.692	-0.469	0.061
PCB52	0.628	0.541	-0.373	0.894	-0.109	0.120
PCB118	0.608	-0.519	0.512	0.027	0.945	-0.085
PCB153	-0.062	0.812	0.577	0.064	-0.085	0.993

从表 6-45 旋转后因子载荷矩阵表中可以看出，第一主因子主要由变量 PCB28、PCB52 共同表征；第二主因子由变量 PCB118 表征；第三主因子由变量 PCB153 表征。

6.4.8.4 求因子得分

最大方差正交旋转获得合理的因子载荷，并由此计算得出公因子方差和方差贡献，最后计算得到因子得分系数，如表 6-46 和表 6-47。

表 6-46 最大方差正交旋转因子载荷矩阵

Tab.6-46 The varimax rotation component matrix

因子 变量	F ₁	F ₂	F ₃	公因子方差
PCB28	-0.692	-0.469	0.061	0.702546
PCB52	0.894	-0.109	0.120	0.825517
PCB118	0.027	0.945	-0.085	0.900979
PCB153	0.064	-0.085	0.993	0.99737
方差贡献	1.282925	1.132092	1.011395	
方差贡献率	0.320719	0.283012	0.252839	

表 6-47 因子得分系数矩阵

Tab.6-47 The component score coefficient matrix				
因子 变量	F ₁	F ₂	F ₃	
PCB28	-0.448	-0.297	0.061	
PCB52	0.751	-0.265	-0.029	
PCB118	-0.162	0.891	0.118	
PCB153	-0.075	0.127	1.017	

6.4.8.5 综合评价结果及分析

根据计算确定后的因子得分 f_i 以及表 6-46 中公因子的方差贡献率, 结合综合评价计算公式: $E = \sum_{i=1}^m \alpha_i f_i$, 最后计算出水样的综合得分, 对水样点就污染程度进行排序和分析, 具体结果见表 6-48。

表 6-48 水样综合评价结果

Tab.6-48 The results of comprehensive evaluation of water samples					
水样	F ₁ 得分	F ₂ 得分	F ₃ 得分	综合得分	综合排名
焦浸矸 3	0.005056	0.306571	2.522393	0.726144	1
平浸矸 5	0.116527	2.929906	-0.75627	0.675358	2
平浸矸 2	2.146203	-0.66491	0.173798	0.544093	3
焦浸矸 5	-0.05389	0.014441	0.544602	0.124501	4
平浸矸 3	1.089167	-0.44599	-0.45585	0.107838	5
焦浸矸 6	0.334496	-0.10853	0.075908	0.095756	6
平浸矸 4	0.199863	0.109707	-0.25285	0.031218	7
焦浸矸 2	-0.721	-0.02651	-0.00035	-0.23883	8
焦浸矸 1	-1.1331	0.06373	0.324026	-0.26344	9
焦浸矸 4	-0.68581	-0.74292	0.018813	-0.42545	10
平浸矸 6	-0.07032	-0.58706	-1.78524	-0.64008	11
平浸矸 1	-1.22719	-0.84843	-0.40899	-0.73711	12

从 PCBs 浸泡试验因子分析以及综合得分结果来看, 焦煤演马矿比平顶山污染程度相当; 从溶出规律来看呈现中间过程污染析出量较大的趋势; 从因子分析计算过程中, 可知 PCB28、PCB52、PCB118、PCB153 都是淋出水样的重要污染因子指标, 这些也是矸石填充采空区对地下水环境影响的重要 PCBs 污染因子。

综上所述, 由多元统计的因子分析以及综合评价模型可以得出以下结论:

(1) 多环芳烃的主要污染因子为萘、芘、蒽、菲和葱; 从两地的出峰顺序结果来看, 淋溶试验中两地都以第三和第四阶段为 PAHs 析出高峰期, 即 24-48 小时内, 浸泡试验中两地也都以第三和第四阶段为析出高峰期, 这点也与总量评价的结论一致。

(2) 从特定有机物 PCBs 的淋溶与浸泡试验结果来看, 焦煤演马矿比平顶山污染程度相当; 从淋溶水样顺序看, 两地的析出的污染物都呈现先增大后变小的趋势, 浸泡样呈现中间过程污染析出量较大的趋势, 同样这点也和总量评价一致; 从因子分析计算过程我们可以明确 PCB28、PCB52 对淋出水样的重要污染程度贡献较大, 而 PCB118 和 PCB153 也是矸石填充采空区对地下水影响的重要污染因子。

7 结论与展望

本文对平煤十二矿以及焦煤演马矿煤矸石填充矿井废弃巷道、采空区对地下水环境的常规及特定有机指标的影响进行了室内淋溶与浸溶模拟试验研究，并运用多元统计法分析综合评价了有机检测项目对地下水环境的影响，得出如下几条结论：

(1)室内模拟试验表明煤矸石矿井填充对地下水环境有机方面存在一定的影响，主要污染指标为总氮和 DO，此外需要引起重视的有：pH 值、有机综合指标、硝酸盐氮、多环芳烃以及多氯联苯。

(2)在淋溶、浸泡过程中煤矸石的粒径对元素的溶出浓度也有一定的影响。无论是一次溶出量，还是累计溶出总量，粒径最小的矸石样 D（0-3mm）的溶出量最大，中等粒径的矸石样 B（3-25mm）相对较小。

(3)根据两地模拟试验特定有机指标检测结果可以看出，淋溶液和浸泡液中检测出主要的 PAHs 物质是萘、苊、芴、菲、蒽，均为 4 环以下的多环芳烃类物质，其中菲和蒽这两种同分异构体的总含量较高，占检出物质总量的 46~95%，特别是焦作演马矿煤矸石淋溶液中荧蒽个别含量比较高，填充时需要进行一定的控制；多氯联苯类物质的测定结果表明：在井下填充过程中，溶出液中主要的 PCBs 物质是 3 氯、4 氯、5 氯和 6 氯代联苯，淋溶液中 PCBs 的含量要高于浸泡液，都没有超标（我国生活饮用水卫生标准 GB5749—2005 及美国 EPA National Primary Drinking Water Standards 对 PCBs 总量的限值标准 0.0005mg/L）。

(4)根据两地模拟试验有机指标检测结果，合理构建了综合评价指标体系，选择 pH、DO、COD、BOD₅、高锰酸盐指数、硝酸盐氮、总氮、氨氮、总磷以及特定有机指标多环芳烃（萘、苊、芴、菲和蒽）和多氯联苯（PCB28、PCB52、PCB118、PCB153）作为指标分别都进行了非参数检验，Mann-Whitney U 检验方法得到的显著性 P 大于 0.05，说明两地的检测值不具有显著性差异，即来自同一个整体分布，因此可以作为整体综合评价统计模型来进行分析。

(5)对 pH、DO、COD、BOD₅、高锰酸盐指数、硝酸盐氮、总氮、氨氮、总磷作为指标进行因子分析的结果表明：无论是淋溶还是浸泡提取的四个主因子 F₁、F₂、F₃、F₄ 中，总氮和 pH 值都单独作为主因子被提取出来，另外有机综合指

标和硝酸盐氮也是重要的主因子。通过综合评价分析得到：粒径小的矸石 D 样淋出水样的综合得分比较高，对地下水的污染影响比较大；而中等粒径的综合得分较低，影响较小。平顶山和焦作两煤矿比较来看，都是焦作煤矸石填充的污染程度比平顶山的污染严重。

(6) 根据多环芳烃类指标因子分析的结果可知，无论是淋溶还是浸泡过程中萘、蒽、芴、菲和葱五项都是重要的污染因子。通过综合评价分析得到：第三、第四阶段为溶出高峰期，得分较高。根据多氯联苯类的因子分析的结果可知，PCB28、PCB52、PCB118、PCB153 是重要的污染因子。综合评价得分看出污染因子浓度呈现先增大后变小的趋势。两地相比较看多环芳烃和多氯联苯污染程度相当。

经过一年多的研究，取得了一些成果。本文在进行特定有机指标检测以及运用多元统计分析方法综合评价煤矸石矿井填充对地下水环境的有机影响方面有所创新：对模拟煤矸石井下填充时对地下水有机污染的影响的全面研究方面，特别是将特定有机物如 PAHs 和 PCBs 等微量元素作为检测对象进行检测研究方面，尚未见到报道；将两地的淋溶以及浸泡样进行综合评价，运用多元统计分析和综合评价进行非参数检验、因子分析以及综合评价得分，得出了较为可靠的理论结果。

为使研究成果能尽快转化为应用，建议今后应进一步开展如下研究：

(1) 对有机污染物在地下水中的迁移转化规律进行长期观测研究，以便分析煤矸石填充矿井对地下水环境影响的长期效应。

(2) 煤矸石矿井填充导致地下水的有机物污染影响问题有待进一步完善，控制问题有待进一步研究。对于控制措施的建议，主要可以通过在煤矸石井下填充过程中与当地的土壤进行适当配比的方式，来有效控制污染程度，为固体废物安全填充的可行性及填充后的污染控制提供进一步的理论指导。

参考文献

- [1] 戴树桂主编. 环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1997
- [2] 常允新, 朱学顺. 煤矸石的危害与防治. 中国地质灾害与防治学报, 2001
- [3] 胡维淳. 煤矸石综合利用是大有可为的事业. 中国煤炭, 2002. 28 (8): 8-11
- [4] 延吉生. 大力推进煤矸石综合利用促进资源环境的持续发展. 中国矿业, 2002. 11 (6): 17-18
- [5] 张泰芳. 淮南潘谢矿区煤矸石浸泡试验及对环境的影响. 安庆师范学院学报, 1999
- [6] 刘桂建, 杨萍玥. 煤矸石中潜在有害微量元素淋溶析出研究. 高校地质学报, 2001
- [7] 杨志强, 张仁水. 煤矸石的特性及应用. 山东矿业学院学报, 1994
- [8] 高荣久, 胡振琪. 煤矿区固体废弃物煤矸石的最佳利用途径. 辽宁工程技术大学学报, 2002. 21 (6): 824-826
- [9] 陈炎, 黄鸿恩. 低硫煤矸石淋溶特性研究. 重庆环境科学, 1988
- [10] 岳敏, 谷学新. 多环芳烃的危害与防治. 首都师范大学学报, 2003
- [11] 王亚平, 鲍征宇, 王苏明. 矿山固体废物的环境地球化学研究进展. 矿产综合利用, 1998. (3): 30-34
- [12] 余运波, 汤鸣皋, 钟佐燊等. 煤矸石堆放对水环境的影响—以山东省一些煤矸石堆为例. 地学前缘, 2001. 8 (1): 163-169
- [13] Chadwick, M.J., N.H. and Lindman, N.. Environmental impacts of coal mining and utilization. Pergamon press, 1987
- [14] Kratochvil, B.. Sampling considerations in the elemental analysis of coal. In: Elemental analysis of coal and its by-products. World scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1992. 1-6
- [15] Palmer, C.A., Krasnow, M.R., Finkelman, R.B., et al. An evaluation of leaching determine modes of occurrence selected toxic elements in coal. Journal of Coal Quality, 1993. 12 (4): 135-141
- [16] Swaine, D.J., Goodarzi, F.. Environmental aspects of trace elements in coal.

Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1995. 312

[17] Fallman Ann-Marie. Performance and Design of the Availability Test for Measurement of Potentially Leachable amounts from waste materials. Environ. Sci. Technology, 1997. 31:735-744

[18] Benvenuti,M., Mascaro,I., Corsini,F., et al. Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy). Environmental Geology, 1997. 30 (3/4) :238-243

[19] Mascaro,I., Benvenuti,B., Corsini,F.,et al. Mine wastes at the polymetallic deposit of Fenice Capanne (southern Tuscany, Italy) and environmental impact. Environmental Geology, 2001. 41:417-429

[20] Banks,S.B, Banks,D.. Abandoned mines drainage: impact assessment and mitigation of discharges from coal mines in the UK. Engineering Geology, 2001. 60:31-37

[21] 李尉卿, 田 鹰. 粉煤灰煤矸石等废渣及其制品中有害金属元素在水中浸出的研究. 粉煤灰, 2002. (5): 18-21

[22] 聂麦茜, 张志杰. 环境中多环芳烃污染规律及其生物净化技术. 环境导报, 2001. (1): 18~21

[23] 肖美丽, 冷家峰, 彭晓瑛, 刘仙娜. 小清河水体有机污染物致突变性研究, 2000

[24] 于秀艳, 丁永生. 多环芳烃的环境分布及其生物修复研究进展. 大连海事大学学报, 2004. (4): 55~60

[25] 苏丽敏, 袁星. 持久性有机污染物及其生态毒性的研究现状与展望. 重庆环境科学, 2003. (8): 62~64

[26] 李国刚, 李红莉. 持久性有机污染物在中国的环境监测现状. 中国环境监测, 2004. (8): 53~60

[27] 陈静生, 高学民. 我国东部河流沉积物中的多氯联苯[J]. 环境科学学报, 1999. 19(6): 614~618

[28] Peterson RE , Moore RW , M ably TA . M ale reproductive system ontogeny effects of perinatal exposure to 2, 3, 7, 8—tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Chemically—Induced Alterations, 1992

[29] Taylor Sw, Clifford RL. Biofouling Of contaminated ground water recovery wells: characterization of microor ganisms, 1997

- [30] Wania F, Mackay D. The evolution of mass balance models of persistent organic pollutant fate in the environment. *Environmental Pollution*, 1999
- [31] Shu-Jen Chen, et al. Concentration, phase distribution, and size distribution of atmosphere polychlorinated biphenyls measured in southern Taiwan. *Environ*, 1996
- [32] 习志群. 东胡水体中多氯联苯的研究. *海洋与湖沼*, 1998 (4): 436~441
- [33] 王庆杰, 马民涛. 因子分析在环境科学与环境工程中的应用. *北京工业大学学报*, 2000. 26 (增刊): 72-76
- [34] 王力勤, 韩玉英. 环境保护中因子分析等方法的某些应用与进展. *四川教育学院学报*, 2000. 16 (7): 62-64
- [35] LU Xiao-hua, ZEN Han-cai. Chemometric studies on distribution of trace elements in sever kinds of Chinese coals. *Fuel*, 1995. 74 (9): 1381-1386
- [36] 孙 联. 因子分析法在环境统计和评价中的应用. *环境保护*, 1992. (4): 29-30
- [37] 朱万森, 陈红光, 刘志荣等. 应用因子分析法对地面水质污染状况的研究. *复旦学报 (自然科学版)*, 2003. 42 (3): 501-505
- [38] 邓寅生, 有为, 李毓琼等. 煤炭固体废物资源化利用. 北京: 煤炭工业出版社, 1997
- [39] 邓寅生, 李毓琼等. 我国煤矸石分类探讨. *煤炭加工与综合利用*, 1998. (3): 26-30
- [40] 陈贵荣, 张红英. 煤矸石自燃的机理、污染及防治技术. *西山科技*, 2000. (4): 7-9, 16
- [41] 姜振泉, 李 雷. 煤矸石的环境问题及其资源化利用. *环境科学研究*, 1998. 11 (3): 57-59
- [42] 李志刚, 孟 震. 鹤煤集团公司九矿矸石山自燃原因及治理措施. *煤矿环境保护*, 2001, 15(1): 50-51
- [43] 尹国勋, 邓寅生等. 煤矿环境地质灾害与防治. 北京: 煤炭工业出版社, 1997
- [44] 刘志斌, 范军富, 从 鑫. 煤矸石山对地下水环境质量影响的分析研究. *露天采煤技术*, 2002. (2): 6-12
- [45] 蒋爱良. 煤矸石的组成特征及利用途径. *矿山测量*, 2000. (2): 14-17
- [46] 王大纯, 张人权, 史毅虹等. 水文地质学基础. 北京: 地质出版社, 1995
- [47] 谷庆宝. 煤矸石的组成及综合利用. *中国矿业*, 1997. 6(5): 14-16

- [48] 邓寅生. 平顶山与韩梁两矿区煤矸石特征及对资源化利用的影响. 焦作工学院学报, 1998. 17 (3) : 177-182
- [49] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测. 北京: 高等教育出版社, 1995
- [50] 国家环保局等编: 水和废水监测分析方法. 中国环境科学出版社(北京), 2002
- [51] 中华人民共和国国家技术监督局. GB/T14848-93. 中华人民共和国国家标准-地下水质量标准. 北京: 中国标准出版社, 1994-10-01
- [52] 中华人民共和国卫生部. GB5749-85. 生活饮用水卫生标准. 北京: 中国标准出版社, 1986-10-01
- [53] 党 志, 刘丛强, 李 忠. 煤矸石中微量重金属元素化学活性的实验模拟研究. 华南理工大学学报, 2001. 29 (12): 1-5
- [54] 朴河春, 黄荣贵, 万国江. 富含黄铁矿的煤矸石中碳酸盐影响其风化淋溶性质的研究. 重庆环境科学, 1995. 17 (3): 24-28, 38
- [55] 孙 骏. 水质化学需氧量、高锰酸盐指数和生化需氧量之间的关系. 环境监测管理与技术. 2000. 10 (5) : 35-36
- [56] 金宝香. BOD₅与COD_{cr}相关关系实验研究. 安徽农业科学. 2005. 33 (6): 1085-1086
- [57] 金兴良, 刘 丽, 赵 英等. DO、BOD与COD的监测方法与相互关系探讨及其在海洋监测中的应用. 海洋湖沼通报. 2005. (1) : 43-48
- [58] 罗泽娇, 靳孟贵. 地下水三氮污染的研究进展. 水文地质工程地质, 2002. (4) : 65-59
- [59] Payal sampat. Groundwater Quality Deteriorating .Vitalsigns. 2000[J] .World Watch Institute , 2000 :124-125
- [60] 岳敏, 谷学新, 邹洪, 朱若华, 苏文斌. 多环芳烃的危害与防治. 首都师范大学学报(自然科学版). 2003, 24 (3): 40-44
- [61] US-EPA. Code of federal Regulation, Environmental Protection Agency. Washington. DC, 1997: 44
- [62] 王桂山, 仲兆庆, 王福寿. PAHs 的危害及产生的途径. 山东环境, 2001, 2: 41
- [63] 晏蓉, 朱丽华, 朱海晶等. 原煤二氯甲烷浸取液中多环芳烃分布特征. 中国环境监测, 1996, 12 (2)
- [64] 孙洪文, 李书霞. 多环芳烃的光致毒效应. 环境科学进展, 1998, 6 (6): 1-9

- [65] 刘淑琴, 王鹏. 环境中的多环芳烃与致癌性. 山东师大学报(自然科学版), 1995, 10(4): 435-440
- [66] Xian DongHuang, Loreleif, Zeiler D, et al. Photo induced toxicity of PAHs to the foliar regions of Brassica napus and cucumis sativus in simulated solar radiation. *Ecotoxicology and Environ Safy*, 1996, 35(2): 108-112
- [67] Mastral A M, Marisol. Callen, Murrio R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variable in fluidized bed. 2. Air excess percentage. *Fuel*, 1998, 77(13): 1513~1516
- [68] Sun C. Dong Y, Xu S, et al. Trace analysis of dissolved polychlorinated organic compounds in the water of the Yang River (Nanjing, China)[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 117: 9~14
- [69] Raimo A, et al. Comparison of different methods for the determination of volatile organic compounds in water samples[J]. *Talanta*, 1997, (44): 373~382
- [70] C Lussier, V Verga. The geochemistry of selenium associated with coal waste in the Elk River Valley, Canada. *Environmental Geology*, 2003
- [71] 姚文, 栾和林. 用GC-MS检测萃取剂中内分泌干扰物. 矿冶, 2001, 10(3): 82
- [72] 张建立, 潘懋, 钟佐, 汤鸣皋. 山东淄博煤矿区环境中多环芳烃的初步研究. 煤田地质与勘探, 2002,
- [73] 张丽珠, 刘永庆, 陈文琳. 中国煤炭苯提取液中多环芳烃赋存规律研究. 中国矿业大学学报, 1997, 26(3): 32-35
- [74] 张丽珠, 刘永庆, 陈文琳. 原煤尾气和煤渣中多环芳烃相关性测定. 岩矿测试, 1996, 15(4): 268-273
- [75] 陆胜勇, 王丽英, 李晓东, 尤孝方, 严建华, 谷月玲, 倪明江, 岑可法. 烟煤中多环芳烃分布特征的初步研究. 环境科学研究, 2002, 15(4): 7-10
- [76] 毕新慧, 徐晓白. 多氯联苯的环境行为. 化学进展, 2000(12): 152~160
- [77] 张亨. 多氯联苯性质、危害及降解方法. 中国氯碱. 2001(6): 28-29
- [78] 王雄清, 林英. 多氯联苯对环境的污染和对动物及人体的危害. 乐山师范学院学报, 2002(4): 51~54
- [79] Sanders. O. T et al. Effects of a polychlorinated biphenyl(PCB) on sleeping times, plasma corticosteroids, and testicular activity of white footed mice[J]. *Environ Physiol*

Biochem, 1975 (5) : 308~313

[80] 金 军, 等. 多氯联苯毒性、分析方法和治理技术的新进展. 上海环境科学, 1996 (7) : 20~25

[81] Pan Hai yang, Mai Bi xian and Zhuang Han ping. et al. Analytical chemistry[J], 1999, 27(2): 140~144

[82] H. E. Zagarese, et al. Photo degradation of natural organic matter exposed to fluctuating levels of solar radiation. Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2001, 61: 35~ 45

[83] 董玉瑛, 孙成, 王小栋等. 固相萃取技术在水体有机物分析中的应用[J]. 环境科学进展, 1992, 7 (4): 83;

[84] 黄业茹, 施钧慧, 唐莉. 固相萃取工业废水中二恶烷的 GC/MS 分析[J]. 质谱学报, 2001, 22 (1): 70~74;

[85] 田怀军, 吴德生, 梨源倩等. 饮用水源水、出水厂有机污染物 GC/MS 分析[J]. 环境污染与防治. 2001, 23 (6): 305~306;

[86] 钱益群, 丁成兰. GC/MS 法分析巢湖源水投加高锰酸盐复合剂水中微量有机物燃物的变化[J]. 中国环境监测, 2001, 17 (4): 39~41;

[87] 陈 慧, 黄要红, 菜铁云. 固相萃取—气象色谱/质谱法测定水中多环芳烃[J]. 环境污染与防治, 2004, 26 (1): 72~74;

[88] J.L.ZHOU, H.Hong, Z.ZHANG etc. Multi-phase Distribution of Organic Micro-pollutants in Xiamen Harbour, China[J]. Wat. Res. Vol.34, No.7, P2132-2150, 2000.

[89] 陆雍森. 环境评价. 上海: 同济大学出版社, 1999. 97-120

[90] 赵选民, 徐 伟, 师义民等编著. 数理统计. 北京: 科学出版社, 2002. 167-181

[91] 梅长林, 周家良编著. 实用统计方法. 北京: 科学出版社, 2002. 1-145

[92] 吴聿明主编. 环境统计学. 北京: 中国环境科学出版社出版, 1991. 109-113, 427-472

[93] 於崇文主编. 数学地质的方法与应用. 北京: 冶金工业出版社, 1980. 149-207

[94] 余金生, 李裕伟. 地质因子分析. 北京: 地质出版社, 1985. 106-138

[95] 吴 静, 其木格, 于洪文. 应用SPSS软件包对我国环境污染的因子分析. 内

蒙古统计. 2000 (5) : 36-39

[96] 苏为华. 多指标综合评价理论与方法问题研究: [博士学位论文]. 福建: 厦门大学, 2000

[97] 汪健兵, 梁小筠, 王静龙. 多指标综合评价的一种方法. 统计与信息论坛, 1998 (4) : 22-27, 55

[98] 游家兴. 如何正确运用因子分析法进行综合评价. 统计教育, 2003 (5) : 10-11

[99] 祁洪全. 综合评价的多元统计分析方法: [硕士学位论文]. 湖南: 湖南大学, 2001

[100] 周天骧, 阿木古楞. 塔里木河干流流域地下水中化学成份的因子分析. 新疆大学学报 (自然科学版), 1994. 11 (2) : 99-103

[101] 陈东景, 马安青等. 因子分析法在水质评价中的应用. 水文, 2002. 22 (3) : 29-31

附 录

研究生在读期间公开发表的学术论文及科研成果一览表

1. 公开发表的学术论文				
序号	论文名称	发表刊物及时间	名次	与学位论文何章节相关
1	粉煤灰矿井填充对地下水环境的影响	《中国科教博览》2005 年第 8 期	第一	与第一、二、三章相关
2	粉煤灰井下填充时 PAHs 对地下水环境的影响	《环境工程学报》2007 年第 8 期	第二	与第四、五章相关
3	煤矸石井下填充的环境影响及控制实验研究	《矿业安全与环保》2005 年第 3 期	第四	与第一、二、三章相关
4	煤矸石填充矿井对地下水影响的因子分析评价	《矿业研究与开发》2006 年第 4 期	第三	与第六章相关
2. 科研成果				
序号	科研项目名称	获奖或鉴定单位、时间	名次	与学位论文有何关系
1	《煤炭固体废物大宗安全填充处置技术》，项目编号：0423032900	河南省 2004 重点科技攻关项目		论文课题来源

致 谢

在硕士论文完成之际，我首先要感谢我的导师邓寅生教授。本文的全部工作都是在邓老师的悉心指导和热心关怀下完成的。从论文的选题、试验方案的选择及实施、论文的撰写到最后的定稿，无不倾注了导师的心血与精力。三年的研究生学习期间，导师在工作和生活中给予了我无微不至的关怀，不仅教育我如何高效地进行科研工作，而且教导我如何在困难和挫折面前不气馁不退缩，这些都必将成为影响我今后工作和学习的宝贵财富。在此，我谨向我的导师表示我最诚挚的谢意。

感谢各位院系的领导和老师以及其他帮助我的实验室的老师。

还要感谢我的师兄、师姐、师弟、师妹们，感谢我们之间的友好相处、相互合作。还有 2002 级的几位帮助和配合我完成试验的同学，没有他们的帮助和配合，我想我难以完成我的论文试验。

最后，我还要感谢我的家人和远方的朋友。

何莎莎

煤矸石井下填充过程中对地下水环境有机污染的影响研究

2004 级研究生 何莎莎

指导教师 邓寅生教授

关键词：煤矸石 矿井填充 地下水 多环芳烃 多氯联苯 多元统计分析

1. 论文概况

1.1 论文来源

2004 年河南省重点科技攻关项目“煤炭固体废物大宗安全填充处置技术”(项目编号 0423032900)

1.2 选题意义

煤矸石是煤炭生产和加工过程中产生的固体废弃物。目前,我国煤矸石的利用率仅 44%。因此,研究煤矸石的综合利用对保护煤矿生态环境具有重要的现实意义。

按照可持续发展思想,煤炭固体废物的处理与资源化应该在煤炭工业发展过程中解决。国家经贸委提出:“煤矸石综合利用以大宗利用为重点,推广完善煤矸石矿井填充技术,实现经济效益、环境效益、社会效益的统一”。

研究煤矸石矿井填充对地下水的影响及污染控制技术具有重要的理论和现实意义。

2. 研究现状及存在问题

以美国、波兰等国家为代表,通过静态浸泡实验、模拟动态降雨实验、实地水质监测等方法,对煤矸石污染情况进行了长期系统的研究。研究工作以常量组分和无机微量组分为主。我国到 70 年代才陆续有人对煤矸石进行了研究,并取得了丰硕的成果。

虽然国内外许多专家和学者对煤矸石中的有害微量元素问题进行了深入的研究,也取得了一定的成果,但也存在着一些不足。他们主要是研究矸石的淋溶特性以及在地表堆积对地下水和土壤环境的影响,关于煤矸石大宗填充处置以及地下填充引发的地下水污染的影响评价研究的文献比较少,而专门对有机物污染方面的研究则更少。

3. 研究内容与方法

论文研究的一个主要内容是试验分析。静态浸泡试验、动态淋溶试验合称为室内模拟试验。根据平顶山煤业集团公司十二矿和焦作煤业集团公司演马矿的实际情况及环境背景,尽可能模拟真实的煤矸石矿井填充对地下水的影响环境。

论文研究的另一主要内容是对试验数据的多元统计分析(即多变量统计分析)。运用多元统计分析对试验分析结果进行综合评价,从定量的角度分析填充对地下水影响的影响程度,这也是本文研究的创新点。用多变量统计分析法对污染影响进行评价,既可以简化评价指标,又损失较少的信息;既可

以抓住主要矛盾，又能对不同矸石样淋滤水质状况进行比较分析，可以从大量的试验数据中准确地分析出主要污染因子，这也是本文研究的创新点。

4. 研究技术路线

1. 收集资料

2. 初步分析

3. 试验操作 对采集的固体样品进行破碎、筛分；对液体样品预处理包括：样品的富集、样品的浓缩、样品的净化以及预分离等；再分别对煤矸石按照不同粒径进行室内淋溶、浸泡模拟试验，进行有机污染因子检测。通过土壤的改性试验，找出合理的改性材料。

4. 水样检测

5. 后期分析 对两个试验研究区（平煤十二矿和焦煤演马矿）检测到的数据进行对比分析，建立数学模型，得出试验结论。

5. 论文成果

5.1 论文结

通过调查、取样和试验以及多元统计分析，本论文得出如下几条结论：

（1）室内模拟试验表明煤矸石矿井填充对地下水环境有机方面存在一定的影响，主要污染指标为总氮，此外需要引起重视的有：pH 值、有机综合指标、硝酸盐氮、多环芳烃及多氯联苯。

（2）在淋溶、浸泡过程中煤矸石的粒径对元素的溶出浓度也有一定的影响。无论是一次溶出量，还是累计溶出总量，粒径最小的矸石样 D 的溶出量最大，中等粒径的矸石样 B 相对较小。

（3）根据两地模拟试验特定有机指标检测结果可以看出，淋溶液和浸泡液中检测出主要的 PAHs 物质是萘、苊、芴、菲、蒽，均为 4 环以下的多环芳烃类物质，其含量较低，其中菲和蒽这两种同分异构体的总含量较高，占检出物质总量的 46~95%，特别是焦作演马矿煤矸石淋溶液中蒽含量超过城市供水水质标准 CJ/T206—2005 的限值要求，填充时需要进行一定的控制；多氯联苯类物质的测定结果表明：在井下填充过程中，溶出液中主要的 PCBs 物质是 3 氯、4 氯、5 氯和 6 氯代联苯，淋溶液中 PCBs 的含量要高于浸泡液，都没有超标。

（4）根据两地模拟试验有机指标检测结果，合理构建了综合评价指标体系，选择 pH、DO、COD、BOD₅、高锰酸盐指数、硝酸盐氮、总氮、氨氮、总磷以及特定有机指标多环芳烃（萘、苊、芴、菲和蒽）和多氯联苯（PCB28、PCB52、PCB118、PCB153）作为指标分别都进行了非参数检验，Mann-Whitney U 检验方法得到的显著性 P 大于 0.05，说明两地的检测值不具有显著性差异，即来自同一个整体分布，因此可以作为整体综合评价统计模型来进行分析。

（5）对 pH、DO、COD、BOD₅、高锰酸盐指数、硝酸盐氮、总氮、氨氮、总磷作为指标进行因子分析的结果表明：无论是淋溶还是浸泡提取的四个主因子 F₁、F₂、F₃、F₄ 中，总氮和 pH 值都单独作为主

因子被提取出来，另外有机综合指标和硝酸盐氮也是重要的主因子。通过综合评价分析得到：粒径小的矸石 D 样淋出水样的综合得分比较高，对地下水的污染影响比较大；而中等粒径的综合得分较低，影响较小。平顶山和焦作两煤矿比较来看，都是焦作煤矸石填充的污染程度比平顶山的污染严重。

（6）根据多环芳烃类指标因子分析的结果可知，无论是淋溶还是浸泡过程中蔡、茈、芴、菲和蒽五项都是重要的污染因子。通过综合评价分析得到：第三、第四阶段为溶出高峰期，得分较高。根据多氯联苯类的因子分析的结果可知，PCB28、PCB52、PCB118、PCB153 是重要的污染因子。综合评价得分看出污染因子浓度呈现先增大后变小的趋势。两地相比较看多环芳烃和多氯联苯污染程度相当。

5.2 创新点

经过一年多的研究，取得了一些成果。本文在进行特定有机指标检测以及运用多元统计分析方法综合评价煤矸石矿井填充对地下水环境的有机影响方面有所创新：对模拟煤矸石井下填充时对地下水有机污染的影响的全面研究方面，特别是将特定有机物如 PAHs 和 PCBs 等微量元素作为检测对象进行检测研究方面，尚未见到报道；将两地的淋溶以及浸泡样进行综合评价，运用多元统计分析和综合评价进行非参数检验、因子分析以及综合评价得分，得出了较为可靠的理论结果。

6. 有待解决的问题

（1）对有机污染物在地下水中的迁移转化规律进行长期观测研究，以便分析煤矸石填充矿井对地下水环境影响的长期效应。

（2）煤矸石矿井填充导致地下水的有机物污染影响问题有待进一步完善，控制问题有待进一步研究。对于控制措施的建议，主要可以通过在煤矸石井下填充过程中与当地的土壤进行适当配比的方式，来有效控制污染程度，为固体废物安全填充的可行性及填充后的污染控制提供进一步的理论指导。