

## 榆林煤气化渣重金属生物有效性评价

相微微, 李夏隆, 严加坤, 刘翠英, 王建武, 屈香香

### 引用本文:

相微微, 李夏隆, 严加坤, 等. 榆林煤气化渣重金属生物有效性评价[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(5): 1097-1105.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1326>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 生物炭添加对猪粪菌渣堆肥过程中Cu、Zn的钝化作用

王义祥, 李波, 叶菁, 刘岑薇, 林怡

*农业环境科学学报*. 2019, 38(5): 1176-1184 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0952>

### 菌渣猪粪还田下麦稻重金属富集特征及风险评价

周伟, 邓良基, 贾凡凡, 李瀚

*农业环境科学学报*. 2017, 36(2): 230-240 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1137>

### 猪粪沼渣水热炭中重金属浸出特征研究

郑孟杰, 靳红梅, 张松贺, 李继洲

*农业环境科学学报*. 2018, 37(1): 157-164 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0868>

### 畜禽粪便中铜和锌污染现状及风险分析

袁凯, 熊苏雅, 梁静, 李彦明, 乔玉辉, 李花粉, 陈清

*农业环境科学学报*. 2020, 39(8): 1837-1842 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0142>

### 土壤重金属钝化效果评估——基于大田试验的研究

何赢, 杜平, 石静, 秦晓鹏, 徐刚, 吴明红

*农业环境科学学报*. 2020, 39(8): 1734-1740 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1423>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

相微微, 李夏隆, 严加坤, 等. 榆林煤气化渣重金属生物有效性评价[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(5): 1097–1105.

XIANG Wei-wei, LI Xia-long, YAN Jia-kun, et al. Bioavailability evaluation of heavy metals in Yulin coal gasification slag[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(5): 1097–1105.



开放科学 OSID

## 榆林煤气化渣重金属生物有效性评价

相微微, 李夏隆, 严加坤, 刘翠英, 王建武\*, 屈香香

(榆林学院, 陕西省陕北矿区生态修复重点实验室, 陕西 榆林 719000)

**摘要:**为系统评价榆林煤气化渣重金属生物有效性,采用化学提取法和生物评价法(植物指示法和微生物评价法)进行研究。结果表明:细渣重金属的非残渣态含量均在90%以上;粗渣中镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、锌(Zn)、铊(Tl)、钒(V)和锑(Sb)的非残渣态含量约占90%,其余重金属含量较低。添加细渣培养的大豆苗茎和叶中Tl含量分别为2 189.3  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和570.1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,添加粗渣培养的大豆苗茎和叶中Tl含量分别为550.0  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和99.6  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,超过了可食用植物中Tl的安全限值(0.03~0.3  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ );添加煤气化渣培养的大豆苗叶中铅(Pb)、汞(Hg)、镍(Ni)和铬(Cr)的含量超过国家标准限量要求。添加细渣培养的细菌菌体重金属含量都显著高于添加粗渣的菌体,大部分细渣培养的菌体含量都比粗渣培养的高一个数量级以上。化学提取法、植物指示法和微生物评价均表明榆林煤气化渣的重金属生物有效性更强,毒性较粗渣大,大量添加煤气化渣可以造成多种重金属在植物地上部分积累,因此煤气化渣直接用于土壤水体修复要慎重。

**关键词:**煤气化渣;重金属;生物有效性;铊(Tl)

中图分类号:X784 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)05-1097-09 doi:10.11654/jaes.2020-1326

### Bioavailability evaluation of heavy metals in Yulin coal gasification slag

XIANG Wei-wei, LI Xia-long, YAN Jia-kun, LIU Cui-ying, WANG Jian-wu\*, QU Xiang-xiang

(Yulin University, Shaanxi Key Laboratory of Ecological Restoration in Shanbei Mining Area, Yulin 719000, China)

**Abstract:** In order to systematically evaluate the bioavailability of heavy metals in Yulin coal gasification slag, the chemical extraction method and biological evaluation method (plant indicator method and microbial evaluation method) were used. The results showed that most of the heavy metals in fine slag were in the non-residuals state, and the content was greater than 90%; the content of cadmium, mercury, arsenic, zinc, thallium, vanadium, and antimony in coarse slag was about 90%, and the content of other heavy metals was low. The thallium contents in the stems and leaves of soybean seedlings cultured with fine slag were 2 189.3  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  and 570.1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respectively. The thallium contents in the stems and leaves of soybean seedlings cultured with coarse slag were 550.0  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  and 99.6  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respectively, which exceeded the safety limit of thallium in edible plants (0.03~0.3  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). The contents of lead, mercury, nickel, and chromium in the leaves of soybean seedlings cultured with coal gasification slag exceeded the national standard. The heavy metal content of bacteria cultured with fine slag was significantly higher than that of bacteria cultured with coarse slag; the most of cellular content cultured by the fine slag was one order of magnitude greater than that of cultured by the coarse slag. In conclusion, the chemical extraction method, plant indicator method, and microbial evaluation all indicated that the heavy metal bioavailability and toxicity of Yulin

收稿日期:2020-11-17 录用日期:2021-01-07

作者简介:相微微(1982—),女,山东临沂人,硕士,讲师,主要研究方向为固废资源化利用。E-mail:wxw2476@163.com

\*通信作者:王建武 E-mail:47552748@qq.com

基金项目:陕西省陕北矿区生态修复重点实验室开放课题(KFXM201802, KFXM201803);陕西省科技厅一般项目(2017NY-089);榆林市科技局项目(2018-2-50)

Project supported: The Opening Foundation of Shaanxi Key Laboratory of Ecological Restoration in Shanbei Mining Area (KFXM201802, KFXM201803); General Science and Technology Program of Shaanxi Province (2017NY-089); Project of Yulin Science and Technology Bureau (2018-2-50)

gasification fine slag were stronger than those of coarse slag. The addition of large amounts of coal gasification slag could cause the accumulation of heavy metals in plants. Therefore, it should be cautious about directly using the coal gasification slag for soil and water remediation.

**Keywords:** coal gasification slag; heavy metal; bioavailability; thallium

目前,中国的能源结构仍然以煤炭为主,短期内这个局面不会被改变。煤气化技术是清洁利用煤炭资源的重要途径和手段,但煤气化会产生大量的气化渣,随着煤气化技术的大规模推广,年产生煤气化渣超过3 300万t<sup>[1]</sup>。如何安全低成本的利用煤气化渣是迫切需要解决的问题。目前,国内已有研究团队开展煤气化渣用于土壤水体修复方面的研究,煤气化渣的这种利用方式符合以废治废的环保理念,且可以规模化消纳气化渣,是将来煤气化渣资源化利用的重要途径之一<sup>[2-4]</sup>。

煤气化渣是经过高温过程产生的,几乎不存在有机污染物,其毒性主要在于含有有害重金属元素。王晓帅等<sup>[5]</sup>研究发现气化过程中8种微量元素(Cr、Zn、Ba、As、Pb、V、Cu、Zn)与原煤相比均表现出富集的趋势,相同元素不同气化工艺富集程度不同,煤气化渣与原煤相比,微量元素可富集2~10倍。因此,系统研究评价气化渣重金属生物有效性十分必要,这也是资源化利用尤其是用于土壤水体修复的前提。

重金属生物有效性能反映生物对重金属的吸收利用程度,是重金属污染风险评估关键参数,在实际研究和应用中受到更多的关注<sup>[6-8]</sup>。然而生物有效性基于化学和生物学两个概念,因此重金属生物有效性评价目前在国际上还未形成统一标准<sup>[9]</sup>。

化学提取法因操作相对简便快捷,而成为目前主要采用的生物有效性评价方法,其主要机理是采用不同的化学试剂对重金属进行提取测定。生物学评价方法,如植物指示法、动物指示法和微生物评价法可更为直观、实际地反映土壤重金属生物有效性。植物指示法是通过植物对重金属的吸收及重金属含量变化来评价重金属污染状况。微生物对土壤中重金属有一定的吸附作用,能通过各种生化反应降低重金属的生物有效性<sup>[6]</sup>。因此,通过测定微生物对重金属的吸附情况,可以对煤气化渣中重金属生物有效性进行评价。

目前,对煤气化渣重金属生物有效性评价的研究尚未见报道,本研究以榆林煤气化渣为研究对象,采用化学提取法和生物评价法(植物指示法和微生物评价法)系统评价了榆林煤气化渣重金属生物有效性,

以为评估煤气化渣对生态环境和人体健康的影响提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品来源及试验材料

煤气化细渣和粗渣来源于榆林某公司。对照土壤参考《土壤质量 自然、近自然及耕作土壤调查程序指南》(GB/T 36393—2018/ISO 10381-4:2003)中的方法,采自榆林金鸡滩矿区撂荒地0.1 m深度的表层土壤(38°29′04″N,109°47′49″E,海拔1 186 m),该土壤同时用于植物指示法培养植物。大豆品种为黑农52。耐盐碱的耐寒短杆菌SDB5(*Brevibacterium frigiditolerans* SDB5)由本实验室分离并保存,该菌用于微生物法评价重金属生物有效性。

### 1.2 化学提取法

利用改进BCR法逐级洗脱榆林煤气化细渣和粗渣重金属<sup>[10-11]</sup>,利用ICP-MS(ThermoFisher ICAP Q)进行重金属含量测定。

### 1.3 植物指示法

参考《肥料中有毒有害物质的限量要求》(GB 38400—2019)中陆生植物生长试验的方法种植大豆,生长容器为不透水的塑料器皿(直径12 cm,高14 cm),粗渣和细渣分别与沙土按1:1比例复配,对照组全部为沙土,生长14 d后观察大豆植株的形态,并利用ICP-MS(ThermoFisher ICAPQ)进行重金属元素含量测定。

### 1.4 微生物评价法

按照《土壤pH的测定》(NY/T 1377—2007)的方法测得细渣和粗渣的pH值在8.0左右,因此选用耐盐碱的细菌进行本试验。

细菌培养基配制:称1 g煤气化细渣,加入到50 mL LB(胰蛋白胍 Tryptone 10 g·L<sup>-1</sup>,酵母浸提物 Yeast Extract 5 g·L<sup>-1</sup>,氯化钠 NaCl 10 g·L<sup>-1</sup>,pH 8.0)液体培养基中,121 °C高温高压湿热灭菌后备用。

细菌培养:按1:50接种量接种,28 °C、220 r·min<sup>-1</sup>培养24 h后,沉淀2 h将菌液与渣体分离。取菌液8 000 r·min<sup>-1</sup>离心5 min后收集菌体,上清液为培养液。

重金属含量测定:把菌体、培养液和处理后的渣

体,分别用ICP-MS(ThermoFisher ICAP Q)测定重金属含量。

粗渣操作同上述细渣操作。

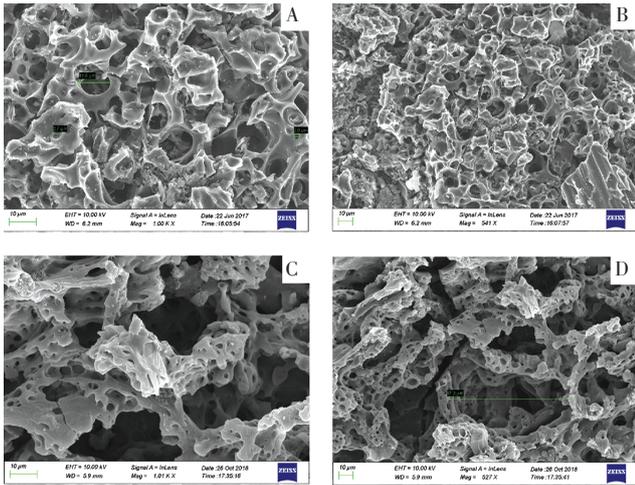
### 1.5 数据处理

数据统计分析及作图分别采用SPSS 22.0和WPS 2016。

## 2 结果与讨论

### 2.1 榆林煤气化细渣和粗渣的物理结构

扫描电镜分析结果表明:细渣和粗渣都呈现多孔结构,细渣一般只有一种 $10\ \mu\text{m}$ 左右的孔隙存在,且棱角分明(图1A和图1B),但粗渣的孔隙直径比较大,多在 $80\ \mu\text{m}$ 左右,棱角比较圆滑,且布满直径 $2\ \mu\text{m}$ 左右的小坑(图1C和图1D)。



A. 细渣放大1 000倍;B. 细渣放大541倍;C. 粗渣放大1 010倍;  
D. 粗渣放大527倍

A. fine slag magnification 1 000×;B. fine slag magnification 541×;  
C. coarse slag magnification 1 010×;D. coarse slag magnification 527×

图1 榆林煤气化细渣和粗渣的SEM扫描电镜图(蔡司赛格玛300)

Figure 1 SEM images of fine and coarse coal gasification slag in Yulin(Zeiss segma 300)

### 2.2 重金属生物有效性的化学提取法

根据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)和《肥料中有害物质限量要求》(GB 38400—2019)中对重金属和类金属As的检测项目要求,本研究对榆林煤气化渣中的Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn、Tl、Co、V和Sb进行了测定。其中Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn是农用地土壤污染风险筛选值(GB 15618—2018)中的基本项目,Cd、Hg、As、Pb、Cr和Tl是GB 38400—2019中的基本项目,Ni、Co、V和Sb是GB 38400—2019中的可选项

目,这是第一次把Tl作为肥料中有害有毒物质的必检项目。

根据李玉浸等<sup>[12]</sup>编著的《中国主要农业土壤污染元素背景值图集》可以看出,金鸡滩矿区的Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni和Zn 8种污染元素的含量在陕西省是最低的,只有Cd、Hg含量和陕西省背景值接近,其余6种元素的含量约为陕西省土壤元素背景值的 $1/2$ <sup>[13]</sup>。本研究采集金鸡滩表层土壤测定了上述12种元素的总量作为对照,结果表明金鸡滩对照土壤的相关元素含量比农业土壤污染元素背景值还要低约50%,比陕西省土壤元素背景值低50%~98.5%<sup>[13]</sup>,对照土壤没有检测到Hg元素,Sb的含量也非常低,约 $0.002\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表1)。对照土壤相关元素含量比较低,推测有3方面的原因:一是陕北黄土高原区,背景值低;二是处于撂荒地,人为干扰造成的污染比较小<sup>[14]</sup>;三是可能采集的表层土壤,受自然因素(光、温度、风、雨)影响较大。

对煤气化渣利用改进BCR法进行逐级洗脱,测定相关12种金属元素含量,结果表明(表1):细渣相关元素的残渣态含量都很低,大部分为非残渣态(酸可提取态、可还原态和可氧化态,一般认为这3种化学态的金属元素生物可以吸收),Cr和V的非残渣态含量较低,分别为87%和78%,其余10种元素的非残渣态含量都在90%以上。粗渣中大部分元素的总量和非残渣态含量都比细渣略高,只有Pb、Tl和Sb的含量比细渣低,可能与这些金属元素的性质和粗渣的形成过程有关。粗渣是炉渣,是经过湿法排出的,因此一部分元素已经被水溶解。粗渣元素的非残渣态含量变化较大,Cd、Hg、As、Zn、Tl、V和Sb的非残渣态含量在83%~97%之间,Cu、Ni和Co的非残渣态含量在51%~61%之间,Pb和Cr的非残渣态含量低,分别为2%和12%。细渣中As、Pb、Zn、V和Sb没有超过陕西省土壤元素背景值,粗渣中Pb、Zn、Tl和Sb没有超过陕西省土壤元素背景值,其余元素都超过陕西省背景值数倍,其中Hg超过背景值最多,细渣和粗渣Hg含量分别是陕西省土壤元素背景值的26.8倍和1 507.7倍<sup>[12]</sup>。虽然有些元素含量没有超过土壤元素背景值,但其毒性未必小,因为这些元素在细、粗渣中大部分以非残渣态形式存在,容易被生物吸收。

细渣中12种元素总量均没有超过农用地土壤污染风险管控筛选值(GB 15618—2018)和肥料中含量限值(GB 38400—2019),但是Tl总量( $2.199\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )接近肥料中含量限值 $2.5\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,粗渣中Cd、Hg和As

表1 榆林煤气化细渣和粗渣重金属测定结果和相关背景值(mg·kg<sup>-1</sup>)

Table 1 Determination results of heavy metals in fine and coarse coal gasification slag of Yulin and relevant background values(mg·kg<sup>-1</sup>)

污染项目 Pollution items	细渣总量 Total fine slag	细渣非残渣态 Fine slag non residuals	粗渣总量 Total coarse slag	粗渣非残渣态 Coarse slag non residuals	对照土壤 Control soil	陕西省土壤元素背景值 Soil element background value in Shaanxi Province	中国土壤元素背景值 Chinese soil element background value	农业土壤污染元素背景值含量范围(平均值) Agricultural soil pollution element background value content range(average)
Cd	0.290±0.003	0.269±0.004	1.560±0.008	1.520±0.011	0.033±0.001	0.094±0.035	0.097±0.079	0.03~0.10(0.09)
Hg	0.805±0.008	0.805±0.008	45.232±0.352	43.035±0.447	ND	0.03±0.026 5	0.065±0.08	0.019~0.052(0.03)
As	7.860±0.091	7.408±0.108	21.992±0.130	20.840±0.149	2.714±0.064	11.1±2.62	11.2±7.86	4.9~5.8(5.3)
Pb	21.001±0.146	20.269±0.178	11.528±0.111	0.311±0.005	3.629±0.097	21.4±5.04	26.0±12.37	6.8~9.8(8.5)
Cr	236.555±1.497	208.773±1.605	861.353±7.734	103.221±1.147	8.157±0.074	62.5±13.64	61.0±31.07	39.5~44.2(41.9)
Cu	65.520±2.547	62.007±0.722	81.138±0.512	41.483±0.478	4.008±0.103	21.4±7.74	22.6±11.41	9.82~12.4(11.1)
Ni	37.258±0.496	33.631±0.649	146.822±0.599	78.354±0.446	5.359±0.257	28.8±7.92	26.9±14.36	15.9~18.2(17.0)
Zn	30.524±0.179	28.145±0.196	57.935±0.435	47.895±0.521	10.550±0.687	69.4±22.53	74.2±32.78	30.6~37.9(34.3)
Tl	2.199±0.011	2.163±0.014	0.285±0.002	0.282±0.003	0.067±0.002	0.481±0.086	0.620±0.216	
Co	19.093±0.344	17.654±0.428	28.029±0.337	17.084±0.339	1.895±0.137	10.6±3.4	12.7±6.4	
V	60.345±5.223	44.977±0.169	168.030±1.065	151.247±1.114	10.811±0.459	66.6±26.44	82.4±32.68	
Sb	1.220±0.011	1.216±0.014	0.771±0.018	0.706±0.023	0.002±0.001	1.34±0.167	1.21±0.676	

注:ND表示未检测到。  
Note:ND indicates not detected.

总量超过了农用地土壤污染风险管控筛选值,没有超过肥料中含量限值,Cr总量(861.353 mg·kg<sup>-1</sup>)超过了上述两个标准的限值。

### 2.3 重金属生物有效性的植物指示法

盆栽试验结果表明:培养基质中添加50%细渣或粗渣对大豆幼苗长势有明显影响;细渣培养大豆苗植株比较矮小,上部幼嫩叶子为黄色,真叶没有展开;粗渣培养大豆苗长势比细渣培养稍好,所有真叶展开,呈黄绿相间色(图2);根部表型与地上部一致,对照根系最发达,其次为粗渣培养苗,细渣培养苗根系发育最差(图3)。上述形态表型的差异说明细渣和

粗渣对大豆苗生长均有不良影响,且细渣影响比粗渣大,毒性较粗渣大,这可能与细渣中重金属非残渣态含量较高有关。

大豆苗重金属含量测定结果表明:大豆对Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn、Co和V的吸收没有表现出一致增高的规律(图4),虽然添加细渣和粗渣都增加



图2 添加煤气化细渣和粗渣培养大豆苗的整体长势图

Figure 2 Overall growth trend of soybean seedlings cultured with fine and coarse coal gasification slag



图3 添加煤气化细渣和粗渣培养大豆苗的单株比较图

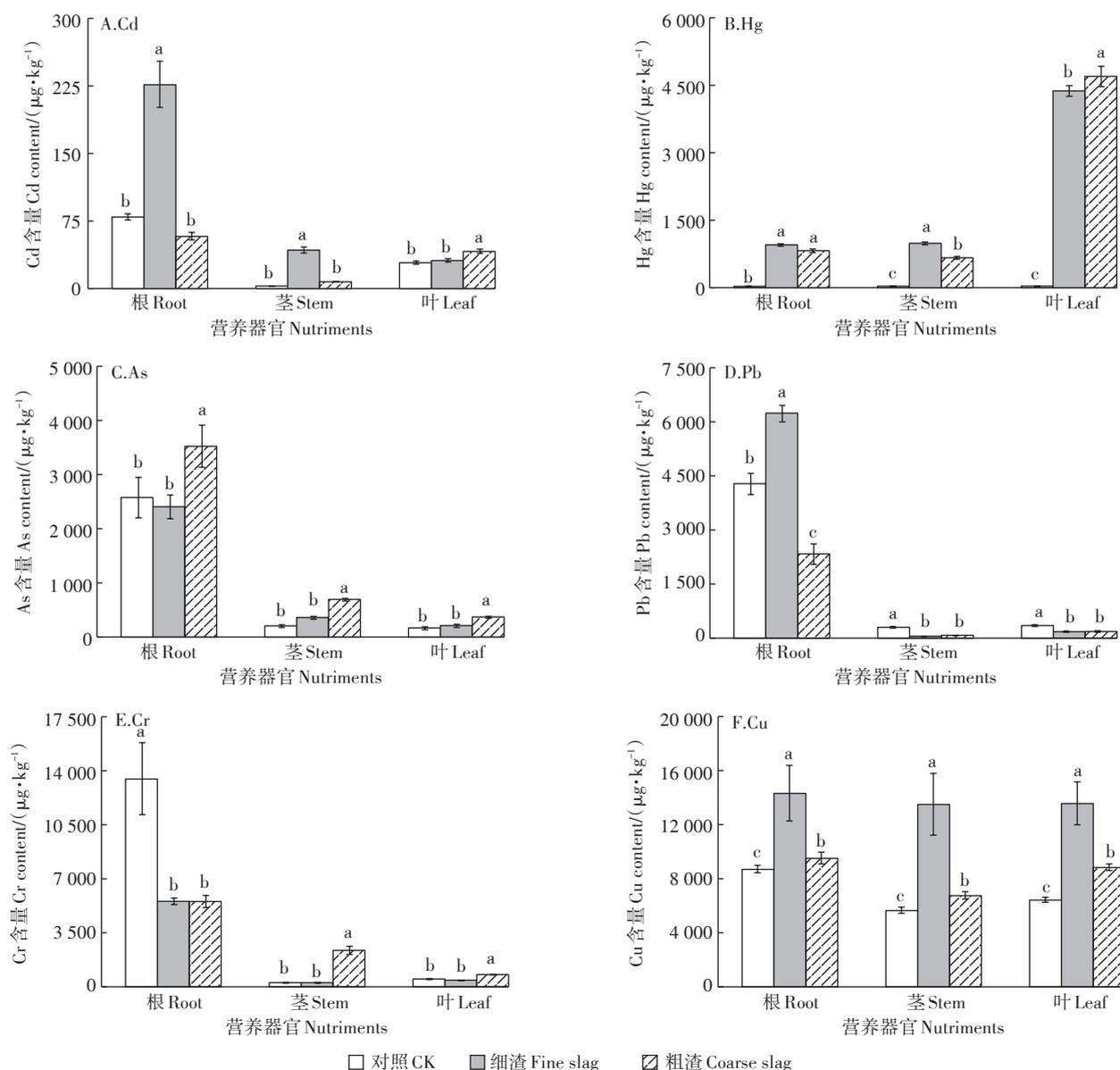
Figure 3 Comparison of soybean seedlings cultured with fine and coarse coal gasification slag

了土壤中相关元素的含量。植物对金属元素胁迫的响应机理非常复杂,轻度、中度和重度胁迫反应都会有差异,且结果有时相互矛盾,轻度胁迫促进吸收,重度胁迫时植物会主动降低对某些元素的吸收,且金属元素在植物体内的转运也不同,并非根中某种元素含量高,茎叶中该元素含量也高。添加煤气化渣等同于向土壤中同时添加多种元素,植物对多种元素胁迫的反应与对一种元素的胁迫反应不同,如Cd和Zn是同族元素,化学性质非常相似,存在拮抗作用<sup>[15]</sup>;万子栋等<sup>[16]</sup>和杨佳等<sup>[17]</sup>研究也发现低浓度Cu、Ni复合胁迫促

进植物发芽,互为拮抗作用,高浓度Cu、Ni复合胁迫抑制植物发芽,互为协同作用。

对于Tl(图4I)和Sb(图4L)元素,添加细渣和粗渣都极显著增加了大豆根、茎和叶中含量。对于细渣,根、茎、叶中Tl元素含量分别比对照增加了214.2、343.9、568.2倍,Sb元素含量分别比对照增加了3.6、29.9、2 084.4倍;对于粗渣,根、茎、叶中Tl元素含量分别比对照增加了39.8、89.5、103.0倍,Sb元素含量分别比对照增加了4.3、40.3、1 677.1倍。

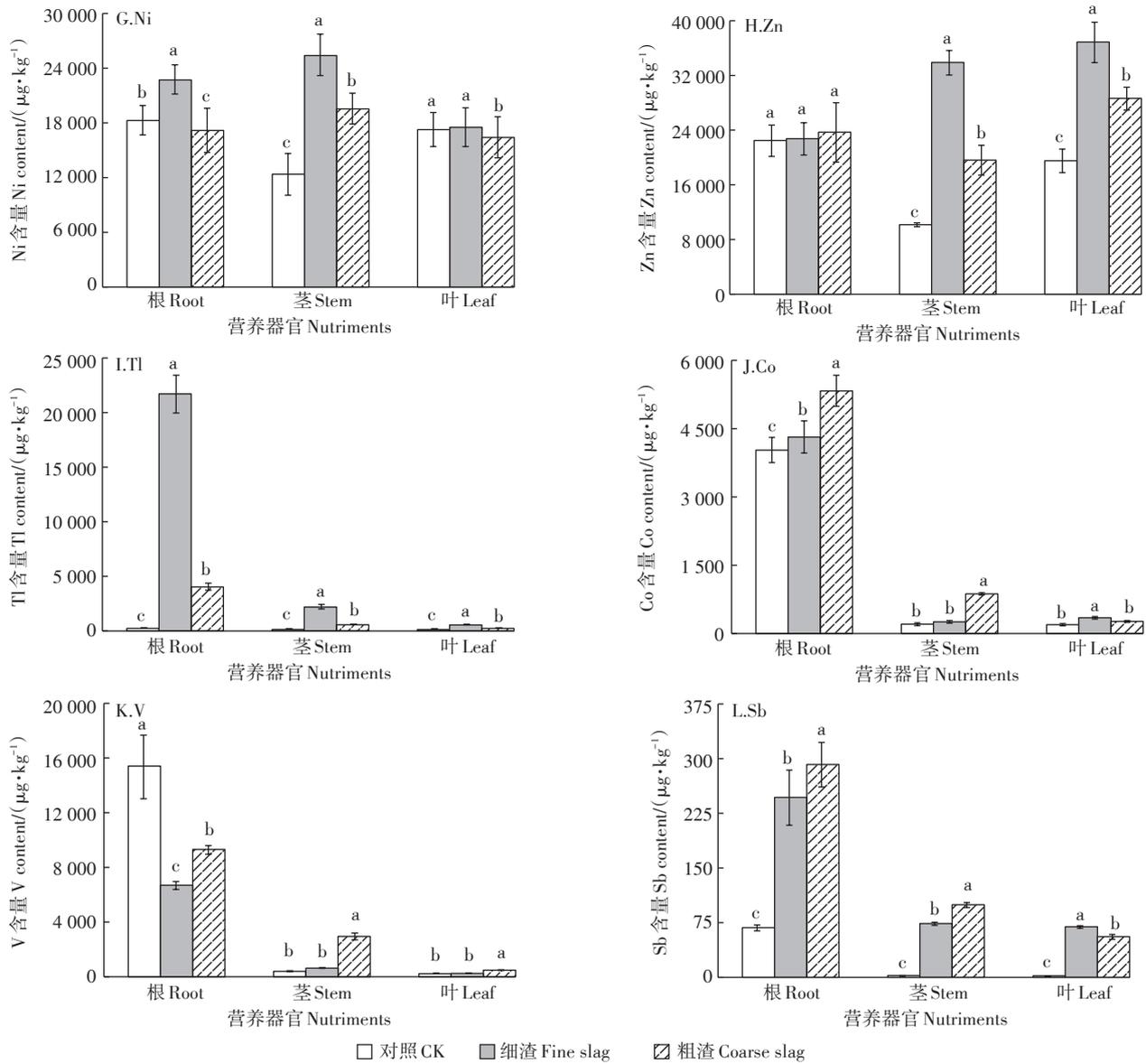
根据《食品安全国家标准 食品中污染物限量》



不同小写字母表示处理间差异显著( $P < 0.05$ )。下同  
Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ( $P < 0.05$ ). The same below

图4 添加煤气化细渣和粗渣培养大豆苗根、茎、叶中的重金属含量

Figure 4 Heavy metals contents of in roots, stems and leaves of soybean seedlings cultured with fine and coarse coal gasification slag



续图4 添加煤气化细渣和粗渣培养大豆苗根、茎、叶中的重金属含量

Continued figure 4 Heavy metals contents of in roots, stems and leaves of soybean seedlings cultured with fine and coarse coal gasification slag

(GB 2762—2017)的要求,新鲜蔬菜Pb限量为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,细渣和粗渣培养大豆苗叶中Pb含量分别超标1.79倍和1.84倍(图4D);新鲜蔬菜总Hg限量为 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,细渣和粗渣培养大豆苗叶中Hg含量分别超标437.48倍和469.76倍(图4B);新鲜蔬菜Cr限量为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,细渣培养大豆苗叶没有超标,但粗渣培养大豆苗叶超标1.59倍(图4E);食品中Ni限量只规定了油脂及其制品中的指标( $1.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),按照这个要求,细渣和粗渣培养大豆苗叶中Ni含量分别超标17.51倍和16.41倍(图4G);细渣和粗渣培养大豆苗叶中Cd、As含量不超标(图4A、图4C);该标准中

没有规定Cu、Zn、Tl、Co、V和Sb元素的限量要求。

添加细渣培养的大豆苗的茎和叶中Tl含量分别为 $2189.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $570.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,添加粗渣培养的大豆苗的茎和叶中Tl含量分别为 $550.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $99.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图4I),超过了可食用植物中Tl的安全限值 $0.03\sim 0.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干质量)<sup>[18]</sup>。

Tl属高毒性金属,其毒性远大于Pb、Cd、Ni、Cu、Hg等重金属,环境Tl暴露可导致地方性Tl中毒,影响胎儿、幼儿生长发育等,研究还表明近年来人群Tl浓度呈上升趋势,Tl对人类健康的长期潜在危害无法估量<sup>[19-20]</sup>。Tl作为地壳自然成分,存在于几乎所有的环

境介质中,在自然环境中的含量普遍较低,但在侏罗纪有机页岩和煤中可高达 $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [21-22]。Tl化合物的熔点和沸点比较低,导致Tl具有高挥发性[23]。煤燃烧是环境中Tl最重要的人为来源之一,煤的燃烧产物(炉渣和炉灰)中含有高浓度的Tl(平均值 $1.7\sim 10.7\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),每年释放到环境中的Tl约有1/5源于煤的燃烧[24]。

我国的侏罗纪煤层主要分布在西北地区。榆林、鄂尔多斯和宁东是典型的侏罗纪煤层分布区,榆林是国家级能源化工基地,大力发展煤化工产业,而侏罗纪煤层的Tl含量又比较高,因此,应加大科学研究力度,加强榆林Tl污染监测,了解Tl在矿区、工业废物、水体和土壤中的含量,调查清楚Tl的潜在污染源。

#### 2.4 重金属生物有效性的微生物评价法

添加煤气化细渣和粗渣培养细菌试验结果表明:添加细渣培养细菌的菌体中重金属元素含量均高于添加粗渣培养细菌的,且差异极显著( $P<0.01$ )。细渣培养菌体Cd含量是粗渣培养菌体的17.4倍,细渣培养菌体Hg含量是粗渣培养菌体的3.8倍,其余10种元素,细渣培养菌体含量比粗渣培养的都高于10倍(表2);细渣、粗渣培养液中的重金属含量除了Pb、Cr、Cu、V的含量差异不显著外,其余元素含量差异极

表2 添加煤气化细渣和粗渣培养细菌菌体中重金属含量( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Table 2 Heavy metals contents in bacteria by adding fine or coarse coal gasification slag( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

重金属元素 Heavy metals	细渣菌体 Bacteria by adding fine slag	粗渣菌体 Bacteria by adding coarse slag
Cd	50.5±3.6A	2.9±0.4B
Hg	3.0±0.1A	0.8±0.1B
As	2 689.8±91.6A	228.9±30.6B
Pb	14 073.1±1 350.4A	491.6±29.4B
Cr	7 687.3±279.6A	675.3±22.2B
Cu	2 734.4±254.5A	347.4±34.3B
Ni	2 377.0±285.9A	138.3±16.9B
Zn	25 493.4±3 023.3A	6 192.3±234.8B
Tl	404.2±28.5A	42.5±5.2B
Co	2 103.2±216.9A	229.0±18.2B
V	8 131.7±271.8A	632.5±19.9B
Sb	11 284.6±1 537.7A	74.5±4.6B

注:同列不同大写字母和小写字母分别表示处理间差异极显著( $P<0.01$ )和显著( $P<0.05$ )。下同。

Note: Different uppercase letters and lowercase letters in a column indicate significant differences among treatments at  $P<0.01$  and  $P<0.05$  level, respectively. The same below.

显著( $P<0.01$ ),其中细渣菌液中As、Tl、Sb含量极显著高于粗渣菌液(表3);处理后的细残渣中除Tl外,其余重金属元素含量均低于粗残渣,但细残渣、粗残渣中的Hg、Tl、Sb含量差异不显著,细残渣中Pb、Cr含量低于粗残渣,其余元素含量极显著低于粗残渣( $P<0.01$ )(表4)。由此可见,添加细渣、粗渣培养的菌体中重金属含量有一定的规律,而培养液及残渣中重金属含量却没有明显的规律。上述结果表明,气化渣培养菌体中金属元素含量的多少不仅是由渣中相关元

表3 添加煤气化细渣和粗渣培养细菌培养液中重金属含量( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Table 3 Heavy metals contents in bacteria culture medium by adding fine or coarse coal gasification slag( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

重金属元素 Heavy metals	细渣培养液 Culture medium by adding fine slag	粗渣培养液 Culture medium by adding coarse slag
Cd	0.6±0.03B	6.5±0.4A
Hg	0.040±0.001B	0.10±0.03A
As	65.7±3.9A	35.3±3.3B
Pb	37.0±3.5a	37.5±3.0a
Cr	18.9±2.1a	21.2±3.3a
Cu	13.4±2.6a	18.1±1.5a
Ni	1.0±0.1B	2.5±0.5A
Zn	153.4±27.9B	354.5±14.2A
Tl	21.7±3.6A	1.9±0.4B
Co	7.5±0.5B	9.0±0.3A
V	37.1±2.9a	32.1±3.4a
Sb	7 368.0±363.3A	5.3±0.5B

表4 添加煤气化细渣和粗渣培养细菌后的残渣中重金属含量( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Table 4 Heavy metals contents in residue by adding fine or coarse coal gasification slag( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

重金属元素 Heavy metals	细残渣 Fine residue slag	粗残渣 Coarse residue slag
Cd	2.7±0.3B	103.1±4.6A
Hg	1.6±0.2a	2.0±0.3a
As	1 200.1±198.1B	2 847.7±150.7A
Pb	4 199.9±233.9aA	12 570.5±1 975.9bA
Cr	2 931.9±418.3bA	11 821.6±2 762.9aA
Cu	2 208.3±264.1B	9 005.4±313.6A
Ni	1 768.8±207.6B	6 959.0±172.1A
Zn	10 045.3±298.9B	25 014.0±2 692.0A
Tl	504.9±37.0a	498.7±13.9a
Co	995.4±38.5B	4 053.1±315.2A
V	3 485.1±282.1B	12 809.3±2 758.2A
Sb	132.2±19.2a	135.6±21.7a

素含量多少决定,细渣培养菌体元素含量高而粗渣培养菌体元素含量低,可能还与细渣和粗渣粒径和孔隙大小不同有关,细渣的物理结构有利于细菌吸附重金属元素,而粗渣的物理结构不利于细菌吸附重金属元素,菌体重金属含量是微生物评价法的关键指标,从细菌吸附重金属的量来看,粗渣的毒性较小,这与植物试验结果一致。前人研究也表明土壤中金属元素含量存在明显的粒级效应,在细粒级土壤中含量较高,表现为金属元素含量随土壤粒径的减小而增大,并且金属元素在较细粒级上的累积作用明显强于粗粒级<sup>[25-27]</sup>。

### 3 结论

(1) 榆林煤气化细渣和粗渣的物理结构差异明显,细渣粒径和孔隙小,孔隙类型单一,粗渣粒径大,孔隙大小不等。

(2) 细渣重金属非残渣态含量均在90%以上,粗渣重金属非残渣态含量变化较大,主要是由两种渣的产出工艺和重金属化学性质不同造成的。

(3) 细渣中12种重金属总量均没有超过农用地土壤污染风险管控筛选值和肥料中含量限值,但是Tl总量接近肥料中含量限值。粗渣中Cd、Hg和As总量超过了农用地土壤污染风险管控筛选值,没有超过肥料中含量限值,Cr总量超过了上述两个标准的限值。

(4) 添加细渣、粗渣培养的大豆苗的茎和叶中Tl含量超过了可食用植物中Tl的安全限值,Pb、Hg、Ni和Cr含量超过国家标准限量要求。侏罗纪煤富Tl,榆林气化渣Tl毒性不容忽视。

(5) 添加细渣培养细菌的菌体重金属含量都显著高于添加粗渣的菌体含量,说明细渣中重金属容易被细菌吸附。

(6) 化学提取法、植物指示法和微生物评价均表明榆林煤气化细渣重金属生物有效性更强,毒性较粗渣大。虽然煤气化渣中重金属总量(Cr除外)均没有超过农用地土壤污染风险管控筛选值和肥料中含量限值,但重金属生物有效性受土壤、水体和污染物等介质的pH、Eh(氧化还原电位)以及生物种类等多种因素影响,植物指示法结果表明大量添加细渣和粗渣可以造成多种重金属在植物地上部分积累,积累量已超过食品中污染物限量要求。

(7) 煤气化渣直接用于土壤水体修复要慎重,不建议用于农田,以防止重金属在植物可食部位大量积累,进入食物链,危害人类健康;可以先把煤气化渣用

于矿区生态恢复与重建,长期监测煤气化渣中重金属的赋存形态变化和迁移规律,以进一步评价煤气化渣的安全性。

### 参考文献:

- [1] 曲江山, 张建波, 孙志刚, 等. 煤气化渣综合利用研究进展[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(1): 184-193. QU Jiang-shan, ZHANG Jian-bo, SUN Zhi-gang, et al. Research progress on comprehensive utilization of coal gasification slag[J]. *Clean Coal Technology*, 2020, 26(1): 184-193.
- [2] Zhu D D, Miao S D, Xue B, et al. Effect of coal gasification fine slag on the physicochemical properties of soil[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2019, 230(7): 155.
- [3] Zhu D D, Xue B, Jiang Y S, et al. Using chemical experiments and plant uptake to prove the feasibility and stability of coal gasification fine slag as silicon fertilizer[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(6): 5925-5933.
- [4] Liu S, Chen X T, Ai W D, et al. A new method to prepare mesoporous silica from coal gasification fine slag and its application in methylene blue adsorption[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 212: 1062-1071.
- [5] 王晓帅, 唐跃刚, 桓斌斌, 等. 宁东气化厂煤气化过程中几种微量元素的富集特性[J]. 中国煤炭地质, 2016, 28(4): 14-18. WANG Xiao-shuai, TANG Yue-gang, HUAN Bin-bin, et al. Some trace elements enrichment features during coal gasification process in Ningdong coal gasification plant[J]. *Coal Geology of China*, 2016, 28(4): 14-18.
- [6] 黄迪, 杨燕群, 肖选虎, 等. 土壤重金属生物有效性评价技术进展[J]. 现代化工, 2019, 39(增刊1): 89-94, 98. HUANG Di, YANG Yan-qun, XIAO Xuan-hu, et al. Technology for measuring bioavailability of heavy metals in soil[J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(Suppl1): 89-94, 98.
- [7] 陈德. 生物质炭对土壤重金属有效性和作物吸收影响的整合分析及田间试验[D]. 南京: 南京农业大学, 2016. CHEN De. Effects of biochar on heavy metal availability and crop uptake meta-analysis and field study[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2016.
- [8] 和君强, 刘代欢, 邓林, 等. 农田土壤镉生物有效性及暴露评估研究进展[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(6): 69-82. HE Jun-qiang, LIU Dai-huan, DENG Lin, et al. Bioavailability and exposure assessment of cadmium in farmland soil: A review[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(6): 69-82.
- [9] 代允超. 土壤中镉、砷生物有效性影响因素及评价方法研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018. DAI Yun-chao. The research of affecting factors and evaluation methods of cadmium and arsenic bioavailability in soils[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2018.
- [10] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1: 57-61.
- [11] 冯素萍, 刘慎坦, 杜伟, 等. 利用BCR改进法和Tessier修正法提取不同类型土壤中Cu、Zn、Fe、Mn的对比研究[J]. 分析测试学报,

- 2009, 28(3):297-300. FENG Su-ping, LIU Shen-tan, DU Wei, et al. Assessment of Cu, Zn, Fe, Mn species in different soils by modified BCR and tessier extraction procedures[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, 28(3):297-300.
- [12] 李玉浸, 高怀友. 中国主要农业土壤污染元素背景值图集[M]. 天津:天津教育出版社, 2006. LI Yu-jin, GAO Huai-you. Atlas of background values of main agricultural soil pollution elements in China[M]. Tianjin:Tianjin Education Press, 2006.
- [13] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990. China Environmental Monitoring Station. Background values of soil elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.
- [14] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1991, 12(4):12-19, 94. WEI Fu-sheng, CHEN Jing-sheng, WU Yan-yu, et al. Study on soil environmental background value in China[J]. *Environmental Science*, 1991, 12(4):12-19, 94.
- [15] 赵晓祥, 冯璐, 王宇晖. 锌、镉单一及复合胁迫下番茄幼苗生理响应及联合毒性的研究[J]. 安全与环境学报, 2020, 20(3):1176-1184. ZHAO Xiao-xiang, FENG Lu, WANG Yu-hui. Physiological responses and joint toxicity of tomato seedlings under single and combined stress of zinc and cadmium[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2020, 20(3):1176-1184.
- [16] 万子栋, 高天鹏, 周玉霞, 等. 重金属复合胁迫下碱蓬萌发生长及富集特征[J]. 生物工程学报, 2020, 36(3):493-507. WAN Zi-dong, GAO Tian-peng, ZHOU Yu-xia, et al. Seed germination, bud growth and heavy-metal accumulation of *Suaeda salsa*[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2020, 36(3):493-507.
- [17] 杨佳, 王趁义, 陈翟, 等. 碱蓬对  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  单一及复合胁迫的反应及其吸收累积特征[J]. 水土保持学报, 2016, 30(2):323-327. YANG Jia, WANG Chen-yi, CHEN Zhai, et al. Responses and accumulation characteristics of *Suaeda salsa* under combined and single stress of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2016, 30(2):323-327.
- [18] Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants[M]. 2nd Edition. Boca Raton, FL: CRC Press, 1992.
- [19] 段维霞, 宋云波, 周取. 铊对生态环境和人体健康危害的研究进展[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(9):884-890. DUAN Wei-xia, SONG Yun-bo, ZHOU Qu. Research progress of thallium on ecological environment and human health[J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2019, 36(9):884-890.
- [20] Peter A L, Viraraghavan T. Thallium: A review of public health and environmental concerns[J]. *Environment International*, 2005, 31(4):493-501.
- [21] Li S H, Xiao T F, Zheng B S. Medical geology of arsenic, selenium and thallium in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421/422:31-40.
- [22] Belzile N, Chen Y W. Tellurium in the environment: A critical review focused on natural waters, soils, sediments and airborne particles[J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 84:218-243.
- [23] Karbowska B. Presence of thallium in the environment: Sources of contamination, distribution and monitoring methods[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(11):640.
- [24] Smolka D, Fiedor D. Potentially toxic elements in fly ash dependently of applied technology of hard coal combustion[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(40):25091-25097.
- [25] 陈岩, 朱先芳, 季宏兵, 等. 北京市得田沟和崎峰茶金矿周边土壤中重金属的粒径分布特征[J]. 环境科学学报, 2014, 34(1):219-228. CHEN Yan, ZHU Xian-fang, JI Hong-bing, et al. Particle size-distribution of heavy metals in soils around the gold mine of Detian-gou-Qifengcha, Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(1):219-228.
- [26] 邓瑜衡, 赵军. 沉积物中重金属的迁移转化影响机制研究[J]. 环境工程, 2017, 35(4):179-182. DENG Yu-heng, ZHAO Jun. Influence of sediment properties on migration and bioavailability of heavy metals[J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(4):179-182.
- [27] Kiurski J, Vucinic-Vasic M, Aksentijevic S, et al. Metals distribution and particle size analysis in water and sediment of the Djetinja river and Dragica spring(Serbia)[J]. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2010, 16(4):363-372.