

煤矿区不同形态砷(As)的传播扩散机制及生物转化研究

卢楠^{1,2,3,4,5*}, 罗玉虎^{1,2,3,4,5}

¹陕西地建 - 西安交大土地工程与人居环境技术创新中心, 陕西 西安

²陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

³自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

⁵陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

Email: *lunan8836@126.com, 854933189@qq.com

收稿日期: 2021年5月24日; 录用日期: 2021年6月17日; 发布日期: 2021年6月24日

摘要

类金属砷(As)及其化合物被世界卫生组织国际癌症研究机构列为一类致癌物。As具有亲煤特性, 煤层作为As的重要载体, 因煤炭开采导致类金属砷(As)对矿区周边土壤的污染及其修复是值得关注的课题。本文对目前国内外学者对煤矿区环境介质中不同形态As的来源、分布、迁移转化等进行解析, 为创新探索研究方向, 控制污染物来源, 限制传播途径、制定环保策略等提供重要依据。

关键词

砷, 扩散途径, 分布机制, 源解析

Diffusion Mechanism and Biotransformation of Different Forms of Arsenic (As) in Coal Mining Area

Nan Lu^{1,2,3,4,5*}, Yuhu Luo^{1,2,3,4,5}

¹Technology Innovation Center for Land Engineering and Human Settlements, Shaanxi Land Engineering Construction Group Co., Ltd. and Xi'an Jiaotong University, Xi'an Shaanxi

²Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Natural and Resources, Xi'an Shaanxi

*通讯作者。

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

⁵Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

Email: *lunan8836@126.com, 854933189@qq.com

Received: May 24th, 2021; accepted: Jun. 17th, 2021; published: Jun. 24th, 2021

Abstract

Arsenic was a kind of metal element. Arsenic and its compounds were listed as a kind of carcinogen by the International Cancer Research Institute of the World Health Organization. Because the coal affinity of As, coal seam was an important carrier. The pollution of arsenic (As) to the soil around the mining area caused by coal mining and its remediation was a subject worthy of attention. This paper analyzes the source, distribution, migration and transformation of different forms of As in the environmental media of coal mining area by domestic and foreign scholars, which provided an important basis for innovating and exploring the research direction, controlling the source of pollutants, limiting the transmission path, and formulating environmental protection strategies.

Keywords

Arsenic, Diffusion Pathway, Distribution Mechanism, Source Apportionment

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

富煤、贫油、少气的能源禀赋, 决定了我国的经济在很长一段时期内, 煤炭在能源生产和消费中占据主体地位[1]。煤炭资源的开采造成土地结构破坏、土壤污染、土壤退化、生物多样性减少等一系列生态地质环境问题, 是世界范围的研究热点之一。

煤炭开采诱发众多生态地质环境问题, 其中类金属砷(As)对矿区周边土壤的污染及其修复更是值得关注的课题。已有研究成果表明, 煤中微量元素(如砷、汞等)含量远超其地壳丰度, 煤层成为富集大多数的有害微量元素的重要载体[2]。

2. 类金属砷

As 是一种非常亲煤的元素, 可与煤的有机和(或)无机物结合[3], 据统计, 煤中 As 含量范围约 0~35,037 mg/kg, 约有 90% As 含量在 8.0 mg/kg 以下[4]。煤中 As 富集受到多重因素的影响, 如陆源母岩性质、成煤植物类型、成煤环境、煤化作用等[5]。沉积性类金属 As 在煤的地质变质过程及地球化学研究领域占有重要的发生学地位, 学界给予了大量研究, 而煤炭开采对周边土壤以及水环境的污染富集与传播扩散却少有人关注。

土壤是煤矿区生态地质环境的重要组成部分, 也是煤炭开采直接破坏的环境要素之一。煤炭资源开采及利用过程中的有机污染物排放已得到环境科学界的足够关注。砷(As)属非金属元素, 砷及其化合物

被世界卫生组织国际癌症研究机构列为一类致癌物, 同时也被列入有毒有害水污染物名录(第一批)。也有研究表明, 煤炭资源的开采、储运及加工过程是导致环境 As 污染的主要原因, 且煤质、煤化程度、热液作用等直接影响 As 的含量、存在形式、化合方式以及物理分布[6]。此外, As 及其无机化合物因强致癌潜力, 一直是环境科学领域关注的重点问题。

煤炭开采等活动过程造成的 As 污染对生态环境的危害是多方面的, 且具有隐蔽性。大气、扬尘、水体、淋溶液、土壤等作为 As 污染物的环境载体和最终受体, 环境要素及驱动因素的多样性不但导致 As 分布和累积方式难以预测, 而且增加了对对其进行生态修复和恢复治理的难度。煤矿区水体、大气、土壤等环境介质中, 以及原煤、矸石及井下沉积物等煤矿区特征产物中均存在不同程度的 As 污染。以陕北煤矿区环境中的 As 为研究对象, 对其土壤污染程度、分布、赋存特征开展调查, 掌握其定性和定量组成, 进行环境风险评价, 探索其与煤质和煤量等参数的相关性, 对其污染来源进行解析, 对于明晰土壤污染区域化特征、污染成因和扩散机制并进行针对性治理具有重要意义。

3. 煤矿区 As 的研究现状

国内外科研工作者对 As 的来源、分布、迁移转化机制等方面开展了相关研究工作并取得一些进展, 主要集中在以下几个方面: 一是煤质等参数与 As 生成及赋存规律的关系; 二是不同环境介质中 As 的来源、分布及迁移转化规律等研究; 三是土壤环境中 As 的赋存形态与微生物转化机理研究。

3.1. 煤质等相关参数与 As 生成及赋存规律的关系

As 的分布规律与煤种、煤质等参数之间具有一定的相关性[3]。姜英等[7]发现长焰煤、褐煤、焦煤等 4 种煤化程度较低的煤种, 其 As 含量显著高于无烟煤、瘦煤等煤化程度较高的煤种。煤中 As 的赋存形态包括无机态和有机态, 大多数以无机形态存在, 其中无机态包含水溶态和可交换态、硫化物态、砷酸盐态、硅酸盐态等[8]; 有机态 As 占总量比重变化较大, 平均值约 15%, 且一般与铁、硫、灰分含量等均存在密切关系, 有机态 As 在低硫、低灰和低砷含量的煤中占较大比例[9]。一些原煤中的砷绝大多数或全部与有机质和有机质包裹的矿物, 如从褐煤和低煤级煤中提取出了与腐殖酸和富里酸结合的有机态 As [10]。成煤地质条件和聚煤环境的差异也是造成煤中 As 含量不同的原因, 如中、新生代的 As 含量高于晚古生代。煤中 As 的含量和种类受到煤变质程度、煤岩组分及沉积环境的影响[11]。经研究发现, 随煤变质程度的增加, As 含量逐渐降低, 但变质程度较高时, 如贫煤和无烟煤中 As 含量有明显增加。

3.2. As 在不同环境介质中的来源、迁移转化及累积机制研究

污染物与环境介质之间存在复杂的交互作用, 环境介质对于污染物的扩散运输、迁移转化过程均发挥至关重要的作用, 与此同时, 环境介质还是污染物的主要接纳及赋存场所, 也是污染物产生生态损害的受体。针对典型污染区域的 As 进行源解析, 可为控制污染源, 限制传播途径、制定环保策略提供重要依据[12]。

As 多数来源于煤炭燃烧。比拉力·依明等[13]采用正定矩阵分解法(PMF)对淮东煤矿周围土壤中重金属 As 的来源进行分析, As 积累主要与大气沉降和工业排放有关。污染源分析可知, 淮东矿区 19.65% 的 As 来源于大气降尘[14]。作为富含 As 的原煤, 很少被认为是一种污染源。在运输加工过程中, 形成的煤屑粉尘会携带 As 进行扩散、转移, 因此, 对 As 的扩散分布具有一定的影响, 如在水体中的含量一般低于表层沉积物含量[15]; 在同一环境介质中, As 浓度随污染源距离的增大呈下降趋势[16]。煤尘或大气颗粒物沉降于周边土壤和沉积物中造成污染, 吸附于大气中颗粒较细的尘埃类, 进行长距离迁移, 在更大空间范围的大气、水体和土壤等环境介质受到 As 的影响, 但因煤矿区污染物来源较多, 其造成的环境效应并未得到重视。

As 的分布和累积方式很难预测, 矿区附近河流的地表沉积物样品中 As 的含量表明, 与煤矿距离决定了高分子量 As 的分布及生态独立风险, 且一些区域中有机碳(SOC)含量与 As 的累积相关[17]。但是, 煤炭开采区地质环境条件的复杂性, 导致了 As 空间分布的差异性。熊鸿斌等[18]研究发现, 淮南煤矿区土壤中的 As 污染主要由煤矿长期进行采矿作业以及矿山开采的伴生矿引起。对煤矿区土壤、水体和地表沉积物中 As 进行源解析, 是开展污染防治的重要基础和保障。同时, As 的迁移转化行为是与其污染状况密切相关的[19]。有学者就 As 的浓度和分布在环境介质中随空间及时间的变化情况开展工作, 并以此为基础, 建立时空变化数学模型[20], 但 As 在大气、水体、土壤等多介质中的迁移转化驱动因素及规律仍是环境科学领域中备受关注的研究课题。

3.3. 土壤环境中 As 的赋存形态及微生物转化机理研究

土壤中 As 的形态直接决定其生物毒性。土壤中 As 一般以 As (III)、As (V)等无机态以及一甲基砷(MMA)、DMA (二甲基砷)和三甲基砷(TMA)等有机态形式存在[21], 且无机态占比较高。无机态 As 的毒性一般大于有机态, 且 As (III)的毒性分别是 As (V)和甲基砷类(MMA 和 DMA)的 60 倍、70 倍。微生物是土壤中最活跃的成分, 它作为土壤生态系统的重要生命体, 具有巨大的潜在环境修复功能。同时, 利用微生物将 As 转化为不同形态, 是一种降低土壤 As 生物有效性, 提高土壤环境安全度的有效方法, 且因其安全性和经济性备受学界关注。近年来随着分子生物学、基因遗传等研究手段的不断发展和进步, 污染场地细菌群落结构的提取和鉴别、优势菌的筛选, 以及菌体对 As 的转化机制等方面研究取得了较为突出的成果。

土壤中甲基砷主要来源于微生物的作用, 许多微生物特别是真菌、细菌、藻类等均被发现具有较强的耐 As 能力。研究表明, 砷的甲基化过程除了 ArsM 的催化外, 通过氧化/还原、吸附/解吸、甲基化/去甲基化、沉淀/溶解等作用影响 As 的生物有效性, 降低环境介质中 As 毒害[22], 同时, 这些作用对于 As 的迁移、转化也有重要作用。如一些自养类如硫、铁杆菌类、假单胞杆菌能氧化 As (III), 使亚砷酸盐氧化为砷酸盐, 还有一些微生物在甲基转移酶(ArsM)的作用下, 可将无机 As 甲基化形成有机态 As, 如生成一甲基砷酸(MMAA)、二甲基砷酸(DMAA)等, 在谷胱甘肽等还原剂的作用下, 可形成具有挥发性的砷化合物, 如 MMA、DMA 等, 挥发进入大气, 从而降低土壤生物毒性。对于 As 的生物转化具有重要作用, 微生物种类决定甲基化产物种类[23]。

3.4. 小结

研究表明, As 在煤炭中普遍存在, 且赋存形态多变、具有典型空间异质性, 是环境介质 As 的重要溯源之一。不同煤矿区由于所处的地理位置、煤种、煤质、煤层地质构造、区域环境承载力的不同导致环境 As 污染状况差异较大[6]。煤炭的开采、运输、燃烧类型、燃烧条件, 释放方式等对 As 种类及相对含量具有显著影响。

土壤中 As 甲基化作用的发生不但与微生物种类有关, 而且受到土壤理化性质的影响。利用微生物能够将 As 甲基化并挥发的功能对土壤 As 进行转化、修复对于矿区自然生态恢复具有重要意义, 但不同类型土壤 As 甲基化的关键微生物识别尚需进一步研究。

4. 研究方向

随着国家对水土环境修复工作相关标准的制订和完善, 对典型区域污染水土管理和控制工作逐渐开展。地处黄土高原和毛乌素沙地南缘交界, 以及黄土高原和内蒙古高原的过渡区的陕北, 是我国能源矿产资源相对丰富地区[24]。因其特殊地质、位置、气候和脆弱的生态条件, 对其研究的问题和领域多数集中于土地抗蚀性和土地的沙漠化等生态环境问题。对区域污染问题的相关研究主要集中于一些重金属,

而对于源于煤炭能源开采及煤化工的类金属 As 的污染问题及其环境效应未能给予足够重视[25]。未来, 仍可针对以下三方面进行探索研究: 针对陕北煤矿区, 缺乏对原煤成份(煤质、煤量分布等参数)与 As 污染物排放特性的统计关联规律; 煤矿开采导致 As 随粉尘、煤尘等移动, 隐蔽性强, 缺乏对矿区 As 在环境介质(如大气、水、土壤)中赋存状态、迁移转化和降解规律的全面及深化认知, 导致在复垦修复过程中, 对 As 污染修复问题不明, 矿区 As 的扩散与迁移方式及其驱动力不详, 污染物扩散与危害范围与程度不清, 对其危害性重视不足、修复手段欠缺等问题, 亟待开展相关研究; 陕北煤矿区具有独特的区位和生态环境条件, 特别是陕北煤矿区地质环境复杂, 关于优势土著 As 甲基化关键微生物的分离、提取、鉴定鲜有报道, 充分挖掘土著优势菌种, 探求其在生物修复中的巨大潜力具有重要研究价值。

基金项目

陕西地建 - 西安交大土地工程与人居环境技术创新中心开放基金项目(2021WHZ0094)。

参考文献

- [1] 王小洋, 李先国. 能源革命背景下我国煤炭运输通道的发展趋势及对策[J]. 中国流通经济, 2019, 33(10): 67-75.
- [2] 刘宝勇. 大柳塔煤矿土壤砷污染特征及修复效应研究[D]: [博士学位论文]. 沈阳: 辽宁工程技术大学, 2016.
- [3] Yudovich, Y.E. and Ketris, M.P. (2005) Arsenic in Coal: A Review. *International Journal of Coal Geology*, **61**, 141-196. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.09.003>
- [4] 吕帅, 马施民, 孔祥如, 孙萌萌, 赵明东, 郭昌鑫. 中国煤中砷的含量分布及分级研究[J]. 中国矿业, 2014, 23(3): 125-129.
- [5] 郑刘根, 刘桂建, 高连芬, 等. 中国煤中砷的含量分布、赋存状态、富集及环境意义[J]. 地球学报, 2006, 27(4): 355-366.
- [6] Zhang, Y., Tian, J., Feng, S., Yang, F. and Lu, X. (2018) The Occurrence Modes and Geologic Origins of Arsenic in Coal from Santanghu Coalfield, Xinjiang. *Journal of Geochemical Exploration*, **186**, 225-234. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.12.006>
- [7] 姜英, 傅丛, 白向飞, 等. 中国煤中砷的分布特征[J]. 煤炭科学技术, 2008(2): 641-646.
- [8] 赵峰华, 任德怡, 彭苏萍, 等. 煤中砷的赋存状态[J]. 地球科学进展, 2003, 18(2): 214-220.
- [9] 刘铖, 周长春, 丛龙斐, 等. 宁夏某地煤中砷的赋存状态及可脱除性研究[J]. 中国科技论文, 2016, 11(15): 1757-1761.
- [10] Zhou, C., Zhang, N., Peng, C., Cong, L., Ouyang, C. and Han, R. (2016) Arsenic in Coal: Modes of Occurrence, Distribution in Different Fractions, and Partitioning Behavior during Coal Separation—A Case Study. *Energy & Fuels*, **3**, 3233-3240. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02669>
- [11] 郭崇涛. 煤化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [12] 魏迎辉, 李国琛, 王颜红, 等. PMF 模型的影响因素考察——以某铅锌矿周边农田土壤重金属源解析为例[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 198-208.
- [13] 比拉力·依明, 阿不都艾尼·阿不里, 师庆东, 等. 基于 PMF 模型的准东煤矿周围土壤重金属污染及来源解析[J]. 农业工程学报, 2019, 35(9): 185-192.
- [14] 杨磊, 熊黑刚. 新疆准东煤田土壤重金属来源分析及风险评价[J]. 农业工程学报, 2018, 34(15): 273-281.
- [15] Banning, A. (2020) Geogenic Arsenic and Uranium in Germany: Large-Scale Distribution Control in Sediments and Groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, **405**, Article ID: 124186. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124186>
- [16] 刘巍, 杨建军, 汪君, 等. 准东煤田露天矿区土壤重金属污染现状评价及来源分析[J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1938-1945.
- [17] 邢雅珍. 淮南市土壤重金属 As, Cd 的分布特征及其与有机碳的关系[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽理工大学, 2019.
- [18] 熊鸿斌, 胡海文, 王振祥, 等. 淮南煤矿区土壤重金属污染分布特征及污染溯源研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2015, 38(5): 686-693.

-
- [19] Liang, J., Feng, C., Zeng, G., Gao, X., Zhong, M., Li, X., Li, X., He, X. and Fang, Y. (2017) Spatial Distribution and Source Identification of Heavy Metals in Surface Soils in a Typical Coal Mine City, Lianyuan, China. *Environmental Pollution*, **225**, 681-690. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.03.057>
- [20] Liu, H., Wang, C., Zou, C., Zhang, Y. and Anthony, E. (2020) Vaporization Model of Arsenic during Single-Particle Coal Combustion: Numerical Simulation. *Fuel*, **287**, Article ID: 119412. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119412>
- [21] Campbell, K.M. and Nordstrom, D.K. (2014) Arsenic Speciation and Sorption in Natural Environments. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **79**, 185-216. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.79.3>
- [22] Zhang, S.Y., Zhao, F.J., Sun, G.X., Su, J.Q., Yang, X.R., Li, H. and Zhu, Y.G. (2015) Diversity and Abundance of Arsenic Biotransformation Genes in Paddy Soils from Southern China. *Environmental Science & Technology*, **49**, 4138-4146. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00028>
- [23] Hashmi, M.Z., Kanwal, A., Pongpiachan, S., Su, X., Nasim, W., Saand, M.A., *et al.* (2020) Arsenic Distribution and Metabolism Genes Abundance in Paddy Soils from Punjab and Sindh Provinces, Pakistan. *Arabian Journal of Geosciences*, **13**, 526. <https://doi.org/10.1007/s12517-020-05468-7>
- [24] 苏婧. 陕北煤矿区环境影响回顾调查及生态修复研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
- [25] Bhatnagar, S. and Kumari, R. (2013) Bioremediation: A Sustainable Tool for Environmental Management—A Review. *Annual Research & Review in Biology*, **3**, 974-993.