



移动扫码阅读

吴超君,郝喆,曹明杰,等.煤岩重金属浸出特性及其水环境健康风险评估[J].能源环境保护,2021,35(3):31-38.

WU Chaojun,HAO Zhe,CAO Mingjie,et al. Leaching characteristics of heavy metals in coal rock and its water environment health risk assessment[J]. Energy Environmental Protection,2021,35(3):31-38.

# 煤岩重金属浸出特性及其水环境健康风险评估

吴超君<sup>1</sup>,郝喆<sup>1,\*</sup>,曹明杰<sup>1</sup>,邓焱<sup>1</sup>,许春东<sup>2</sup>

(1. 辽宁大学环境学院,辽宁沈阳110036;2. 辽宁有色勘察研究院有限责任公司,辽宁沈阳110013)

**摘要:**以抚顺西露天矿煤岩为研究对象,分析了液固比、pH、温度和浸出时间对As、Cr、Cu、Hg、Zn等重金属浸出的影响,预测了矿物浸出的重金属元素对地表水的污染程度,评价了对重金属浸出液的水环境健康风险。结果表明:在单因素试验条件下,浸出量与液固比呈正比,Cu和Hg在液固比为10 mL/g时可达最大浸出值;pH呈弱酸及中性时,四种煤岩样品中的主要重金属元素更易浸出;温度在20~35℃时,重金属元素的浸出浓度最大;重金属的浸出量与浸出时间呈正比,当浸出时间达到24 h后,再延长浸出时间,其浓度增长幅度不大;As和Cr为化学致癌物,Cu、Hg和Zn为化学非致癌物,化学致癌物对人体健康危害的个人年风险是非致癌物质的10<sup>5</sup>倍;研究区中对人体有健康危害的有毒污染物以化学致癌物为主,化学致癌物应为优先控制物;As、Cu是研究区内的主要重金属污染物,应作为重点监测对象。

**关键词:**煤岩;浸出;重金属;水环境;健康风险评估

中图分类号:X523

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)03-0031-08

## Leaching characteristics of heavy metals in coal rock and its water environmental health risk assessment

WU Chaojun<sup>1</sup>, HAO Zhe<sup>1,\*</sup>, CAO Mingjie<sup>1</sup>, DENG Yan<sup>1</sup>, XU Chundong<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Sciences, Liaoning University, Shenyang 110036, China; 2. Liaoning Non-ferrous Geological Exploration and Research Institute Co., Ltd., Shenyang 110013, China)

**Abstract:** Taking the coal rock of Fushun West Open-pit Mine as the research object, the effects of liquid-solid ratio, pH, temperature and leaching time on the leaching of As, Cr, Cu, Hg and Zn were analyzed. The pollution degrees of heavy metals leaching from minerals to surface water were predicted. The water environmental health risk of heavy metals leaching solution was evaluated. The results showed that the leaching amount was proportional to the liquid-solid ratio in single factor tests. When the liquid-solid ratio was 10 mL/g, the leaching amount of Cu and Hg both reached the maximum. The main heavy metals in the four coal rock samples were easier to leach in weak acid and neutral conditions. When the temperature was 20~35℃, the leaching concentrations of heavy metals were the highest. The leaching amounts of heavy metals were proportional to the leaching time. When the leaching time reached 24 h, the leaching concentrations increased little with leaching time. As and Cr were chemical carcinogens, and Cu, Hg and Zn were non-carcinogens. The personal annual risk of chemical carcinogens to human health was 10<sup>5</sup> times that of non-carcinogens. Chemical carcinogens were the main toxic pollutants which were harmful to human health in the study areas. Therefore, chemical carcinogens should be the priority control substances. The main heavy metal pollutants in the study areas were As

收稿日期:2021-03-17;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:辽宁省自然科学基金项目(20180550192),辽宁省科技计划项目(2019JH8/10300107),辽宁省百千万人才资助项目(辽百千万立项[2015]33号)辽宁省科技计划项目(2020JH2/10300100)

第一作者简介:吴超君(1994-),女,辽宁盘锦人,硕士在读,主要研究方向矿山环境治理。E-mail:673035919@qq.com

通讯作者简介:郝喆(1972-),男,辽宁沈阳人,教授,主要研究方向矿山环境治理。E-mail:626447443@qq.com

and Cu, which should be taken as the key monitoring objects.

**Key Words:** Coal rock; Leaching; Heavy metals; Water environment; Health risk assessment

## 0 引言

矿区中地下水渗流和雨水淋洗煤岩产生的重金属离子进入水体是地表水重金属污染的主要来源。利用浸出实验分析地下煤岩体的有害物质释放能力可改变多种实验工况且易于操作,是地下水重金属污染分析的有效手段<sup>[1]</sup>。大规模开露天矿导致坑周水力传导系数增大,地下水中的重金属元素通过水力联系进入地表水,影响当地居民的身体健康。例如,As的毒性虽低,但却可在人体内积蓄导致慢性砷中毒;Cr、Cu及Zn都是人体必需的微量元素,但若摄入过量会影响身体健康;Hg也会损伤肝脏,造成肾功能衰竭<sup>[2]</sup>。国内的水环境健康风险评价还只停留在对饮用水水源地的分析上,针对矿区地下水的水环境健康风险评价较少。

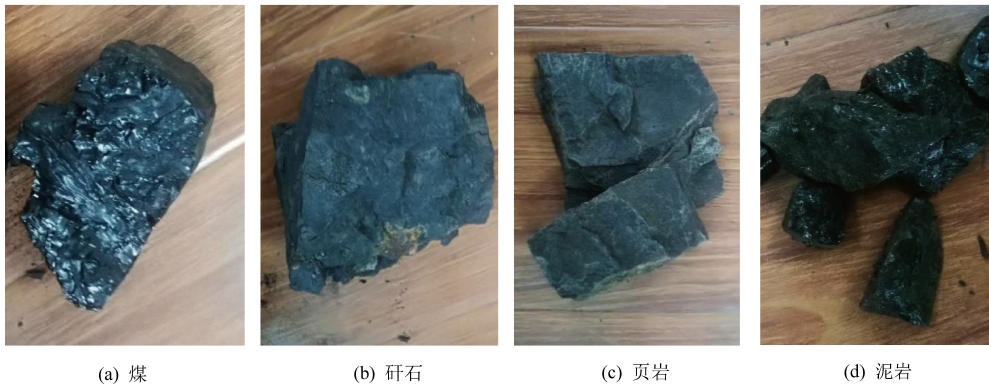


图1 煤岩样品

Fig.1 Coal rock samples

## 1.2 样品处理

依据固废处理国家标准<sup>[3-5]</sup>进行适当改进后,改变浸出过程中的液固比、pH、温度和浸出时间。改变条件浸提后的浸出液的重金属浓度即为待测浓度,由于浸出液浓度较低,故使用ICP-MS(安捷伦-7700)对煤岩的重金属含量的进行测量<sup>[6]</sup>。

将68组样品风干、粉碎、过筛。

浸提条件如下:

(1) 液固比 = 5、10、30、50 mL/g, 其它条件固定;

(2) pH = 4、5、6、7、8, 其它条件固定;

(3) 温度 = 5、20、35、50 °C, 其它条件固定;

(4) 浸出时间 = 1/6、8、24、48 h, 其它条件固定。

本文通过改变液固比、pH、温度和浸出时间等实验条件,研究煤、矸石、页岩及泥岩等煤岩样品在不同实验条件下重金属元素As、Cr、Cu、Hg及Zn的释放状况,并在浸出规律分析的基础上,开展进一步的健康风险评价,为煤岩材料重金属元素浸出规律及矿区地下水环境健康风险评价提供理论支持,具有重要的现实意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 现场采样

采样地点在抚顺西露天矿坑,采集煤岩样品种类包括:煤、矸石、页岩及泥岩。分别在西、东露天取样,将多余杂质去除,样品装入密封袋,按照岩样种类进行标号,并记录相应取样地点坐标,煤岩样品见图1所示。所采每份煤岩样品不少于1 kg,煤、矸石、页岩及泥岩各取样17组,共取样68组。



图2 待浸提煤岩样品

Fig.2 Coal rock samples to be extracted

按照上述的浸提条件处理后浸泡,以130~

140 r/min 震荡 8 h(浸出时间为 1/6 h 时,震荡 1/6 h),静置;静置后取出置于低速离心机中离心 10 min。取上清液过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜,再转移至 50 mL 容量瓶中待测。



图3 浸提样品震荡

Fig.3 Oscillation of extracted samples

## 2 结果与分析

### 2.1 不同因素对重金属浸出的影响

#### 2.1.1 液固比

图4为煤、矸石、页岩及泥岩的重金属元素As、Cr、Cu、Hg及Zn在液固比分别为5、10、30、50 mL/g的浸出情况。

如图4所示,在煤和矸石中,As的浸出量与液固比呈正相关,而在页岩和泥岩中呈负相关。在煤和矸石中,Cu的浸出量在0.01~0.014 mg/kg范围内波动;而在页岩中,当液固比为10 mL/g时其浸出量达到最大;泥岩中其浸出量与液固比呈正相关。煤中Hg的浸出量与液固比呈正相关;在矸石和泥岩中,当液固比在10 mL/g时其浸出量达到最大;在页岩中整体在0.002 mg/kg范围内上下波动,变化不明显。Cr和Zn的浸出量在改变液固比的整个试验过程中未出现明显波动变化。一般来说保持其他条件不变,增大液固比,有利于岩石样品与浸出液充分混合接触,使更多的重金属元素析出进入到浸出液中,使重金属的浓度呈上升趋势。但本研究中的部分重金属的浸出浓度在液固比为5~10 mL/g时达到最大,且液固比达到10 mL/g后,重金属的浸出浓度基本维持在固定范围内,浓度的增加趋势减缓,可能是受到重金属存在状态的限制。

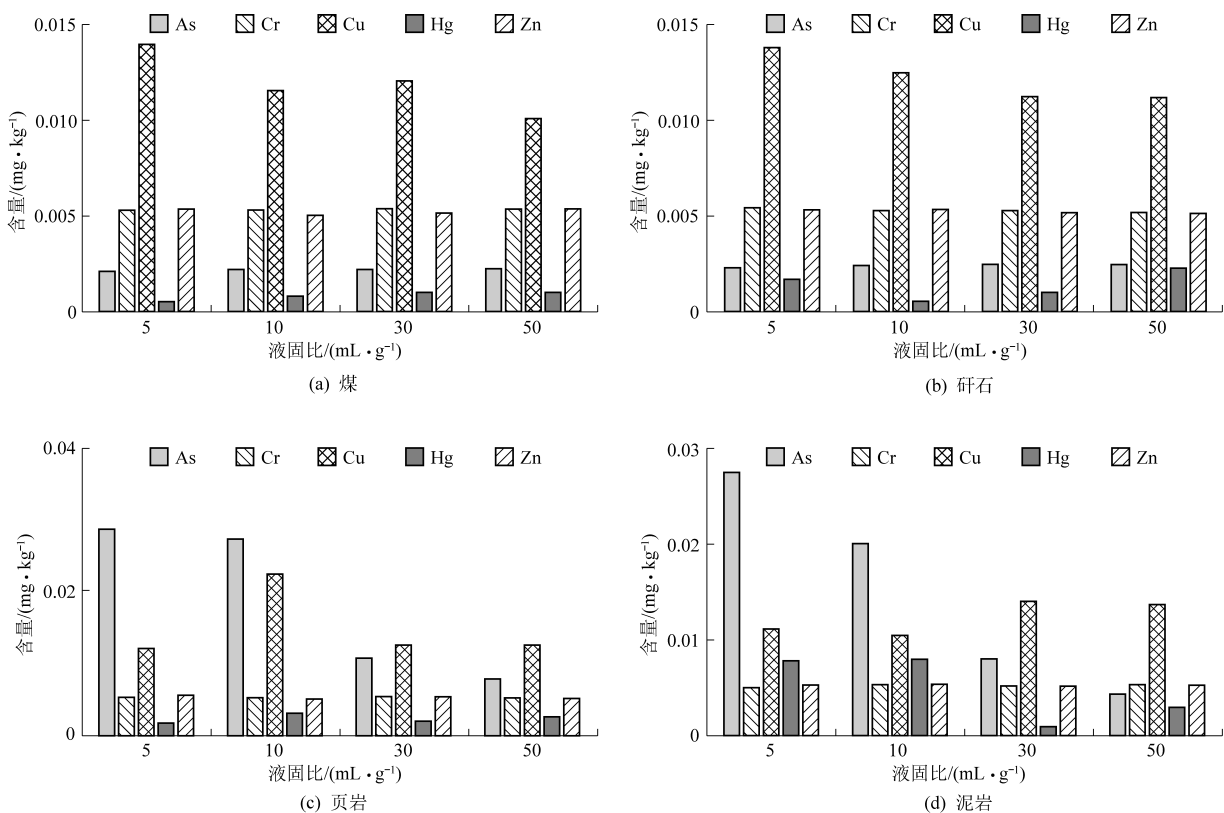


图4 液固比对煤岩样品的重金属浸出的影响

Fig.4 The influence of liquid-solid ratio on heavy metals leaching from rock samples

### 2.1.2 pH

图5为煤、矸石、页岩及泥岩的重金属元素As、Cr、Cu、Hg及Zn在pH分别为4、5、6、7、8的浸出情况。

如图5所示,煤中As的浸出量在0.002 mg/kg上下波动,而矸石中其浸出量在pH=5时达到最大,页岩和泥岩中其浸出量在pH=7时达到最大。在煤和矸石中Cr的浸出量未出现明显波动变化,页岩和泥岩中Cr的浸出量在0.005~0.006 mg/kg范围内波动。在煤中Cu的浸出量在pH=6

时达到最大,在泥岩中其浸出量在pH=7时达到最大,在矸石和页岩中Cr的浸出量未出现明显波动变化。煤中Hg的浸出量在0.001 mg/kg上下波动,矸石中其浸出量在pH=5时达到最大,页岩和泥岩中其浸出量在pH=7时达到最大。煤中Zn的浸出量在pH=5时达到最大,矸石和页岩中Zn的浸出量未出现明显波动变化,泥岩中Zn的浸出量在0.006 mg/kg上下波动。综上,pH对煤岩样品中的重金属元素的浸出效果存在一定影响,且因重金属元素的不同而存在差异。

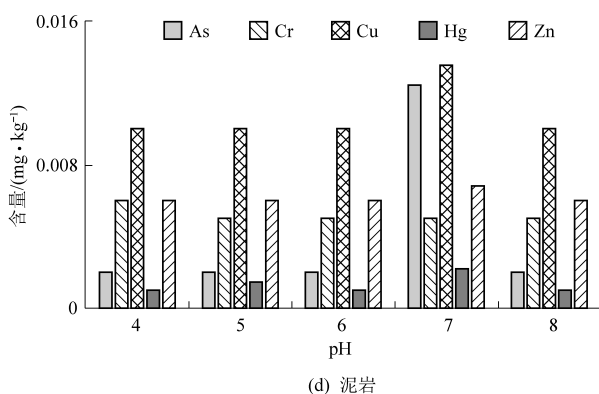
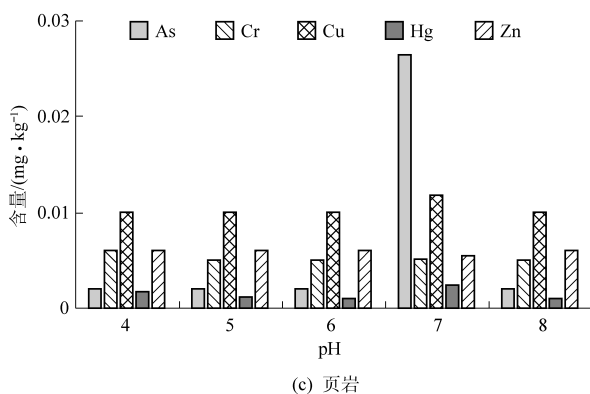
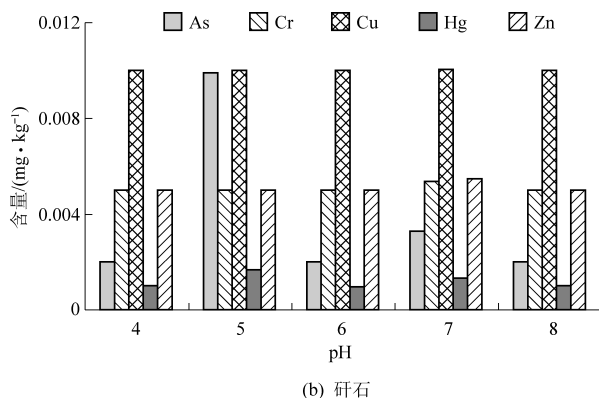
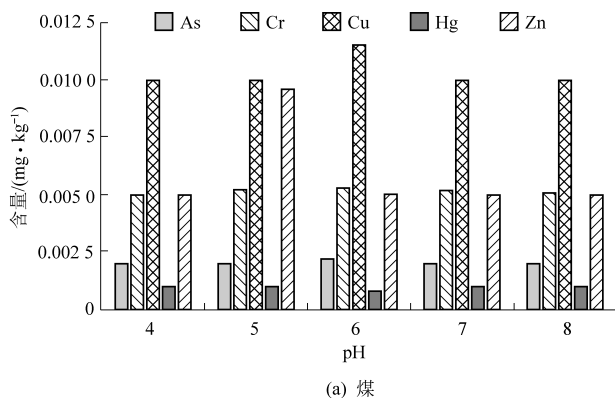


图5 pH对煤岩样品的重金属浸出影响

Fig.5 The influence of pH on heavy metals leaching from rock samples

### 2.1.3 温度

图6为煤、矸石、页岩及泥岩的重金属元素As、Cr、Cu、Hg及Zn在温度分别为5、20、35、50℃的浸出情况。

如图6所示,煤中As的浸出量未出现明显波动变化,矸石中其浸出量在35℃时达到最大,页岩中其浸出量在0.025 mg/kg上下波动,泥岩中其浸出量在35℃时达到最大;煤和矸石中Cr的浸出量在35℃达到最大,泥岩中其浸出量在50℃达到最大,页岩中其浸出量未出现明显波动变化;煤、矸石和泥岩中Cu的浸出量未出现明显波动变化,页岩中其浸出量在35℃达到最大;煤中Hg的浸出量未出现明显波动变化,矸石和泥岩中其浸

出量在0.001 mg/kg上下波动,页岩中其浸出量在50℃达到最大。Zn的浸出量在整个浸出试验过程中未出现明显波动变化。综上可知,提高温度会增加浸出液与样品的接触速度与扩散系数,一定程度上会加快溶质与溶剂间的反应速率,但温度过高也会使浸出液挥发,影响实验结果。

### 2.1.4 浸出时间

图7为煤、矸石、页岩及泥岩的重金属元素As、Cr、Cu、Hg及Zn在浸出时间分别为1/6、8、24、48 h情况下的浸出情况。

如图7所示,煤和矸石中As的浸出量在48 h达到最大,页岩和泥岩中其浸出量在24 h时达到最大。煤、矸石和页岩中Cr的浸出量在0.005 mg/kg

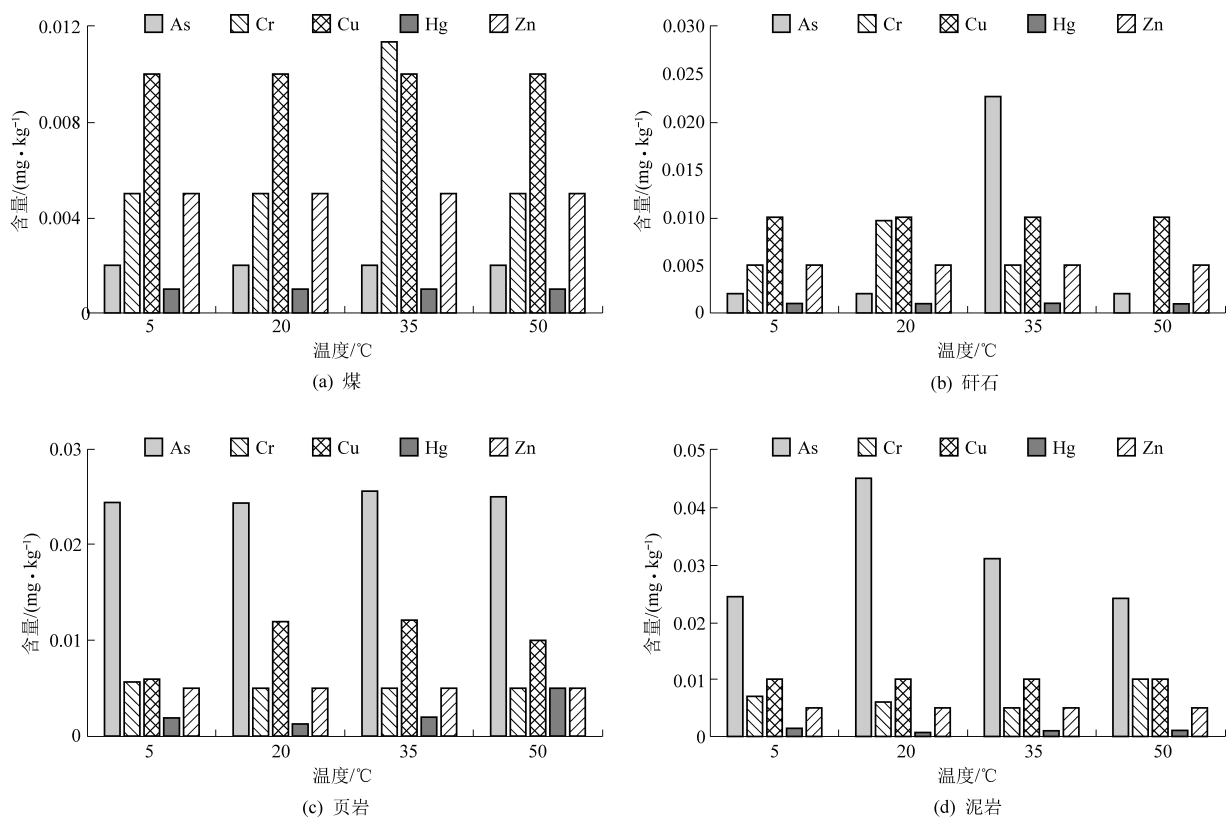


图 6 温度对煤岩样品的重金属浸出影响

Fig.6 The influence of temperature on heavy metals leaching from rock samples

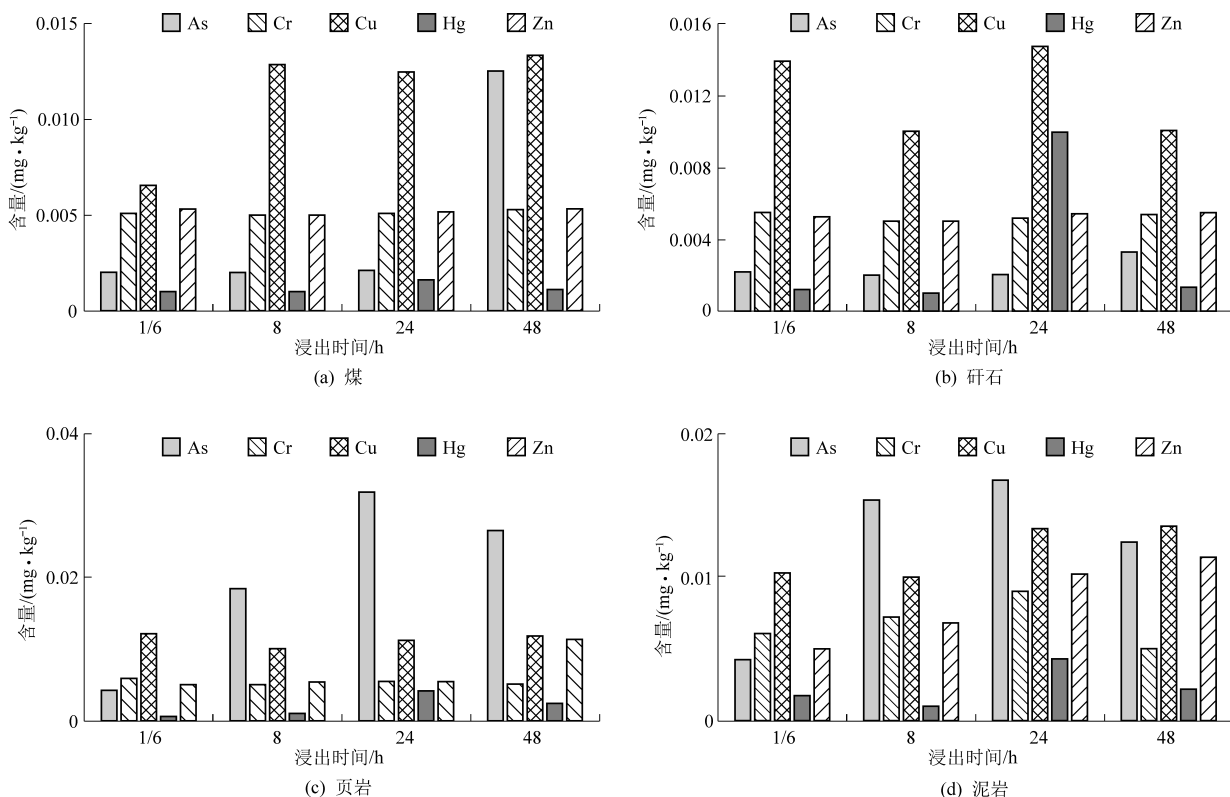


图 7 浸出时间对煤岩样品的重金属浸出影响

Fig.7 The influence of leaching time on heavy metals leaching from rock samples



上下波动,页岩中其浸出量在 24 h 时达到最大;煤中 Cu 的浸出量在 48 h 时达到最大,矸石、页岩和泥岩中其浸出量在 0.01 mg/kg 上下波动。煤中 Hg 的浸出量在 0.001 mg/kg 上下波动,矸石、页岩和泥岩中其浸出量在 24 h 时达到最大。煤和矸石中 Zn 的浸出量在 0.005 mg/kg 上下波动,页岩和泥岩其浸出量在 48 h 时达到最大。保持其他条件不变,一般浸出浓度与浸出时间成正比,但当重金属元素扩散达到平衡时,再延长浸出时间,重金属元素的浸出浓度也不会有增加,也许还会有其他无效成分析出,影响实验结果分析。

## 2.2 水环境健康风险评估

### 2.2.1 水环境健康风险评估模型

将影响人体健康的水环境中有害物质的评价模型分为两类:化学致癌物质(基因毒物质)评价模型和化学非致癌物质(躯体毒物质)评价模型<sup>[7]</sup>。

化学致癌物质评价风险值计算公式如下<sup>[8]</sup>:

$$D_i = V_i \times C_i / W$$

$$R_i^c = [1 - \exp(-D_i q_i)] / S$$

其中, $D_i$ 为重金属元素*i*通过食入途径的单位体重日均暴露剂量,mg/(kg·d); $V_i$ 为成人每日平均饮水量,L/d; $C_i$ 为重金属元素*i*的实际值; $W$ 为该地区的平均人体质量,kg; $R_i^c$ 为重金属元素*i*通过食入途径对个人平均致癌年风险, $a^{-1}$ ; $q_i$ 为重金属元素*i*的食入途径致癌强度系数,mg/(kg·d); $S$ 为人类平均寿命。

化学非致癌物质评价风险值计算公式

表 1 致癌物质致癌强度系数及非致癌物质参考剂量

Table 1 The carcinogenic intensity coefficient of carcinogens and the reference dose of non-carcinogens

致癌物质	$Q_i / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$	非致癌物质	$R_{jdi} / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$
As	1.5	Cu	$5 \times 10^{-3}$
Cr	41	Hg	$3.0 \times 10^{-4}$
		Zn	0.3

表 2 我国男性、女性的平均体重、寿命及饮水量

Table 2 Average weight, life span and water consumption of men and women in China

性别	体重/kg	寿命/a	饮水量/(L·d <sup>-1</sup> )
男	62.7	73	2.464
女	54.4	77	2.170

表 3 致癌物质和非致癌物质的饮水途径健康危害的个人平均致癌年风险和总风险

Table 3 The average annual carcinogenic risk and total risk of individuals with health hazards through drinking water routes of carcinogens and non-carcinogens

	致癌物		非致癌物					$R_{\text{总}} / 10^{-4}$
	As/ $10^{-4}$	Cr/ $10^{-4}$	$R^c / 10^{-4}$	Cu/ $10^{-9}$	Hg/ $10^{-9}$	Zn/ $10^{-11}$	$R^n / 10^{-9}$	
最小值	0.111	2.220	2.330	1.500	0.332	0.780	1.900	2.330
最大值	1.150	3.120	4.270	1.600	8.570	0.910	10.180	4.270

如下<sup>[8]</sup>:

$$R_i^n = (D_i \times 10^{-6} / R_{jdi}) / S$$

其中, $R_i^n$ 为重金属元素*i*通过食入途径对个人平均致癌年风险, $a^{-1}$ ; $D_i$ 为重金属元素*i*通过食入途径的单位体重日均暴露剂量,mg/(kg·d); $R_{jdi}$ 为重金属元素*i*通过食入途径参考系数的污染指数,mg/(kg·d); $S$ 为人类平均寿命。

假设重金属元素对于人体健康危害的毒性效果呈现叠加作用,而非拮抗或协同作用,则饮用水总健康危害风险*R*总的计算公式如下<sup>[8]</sup>:

$$R_{\text{总}} = R^c + R^n$$

### 2.2.2 水质分析

根据煤岩重金属元素纯水浸出结果可以看出,所测重金属的平均浓度范围:As 为 0.000 08~0.001 80 mg/L,Cr 为 0.000 20~0.000 45 mg/L,Cu 为 0.000 23~0.000 90 mg/L,Hg 为 0.000 02~0.000 40 mg/L,Zn 为 0.000 20~0.000 46 mg/L。As 最大检测值为 0.001 80 mg/L,Hg 最大检测值为 0.000 40 mg/L,参考《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)<sup>[9]</sup>,略超出国家Ⅲ类标准,故本文研究区的地下水可以用于集中式生活饮用水或工农业用水。

对研究区内地下水的水环境进行健康风险评估,国际癌症研究机构(IARC)和世界卫生组织(WHO)经全面评价后将化学物质致癌性的可靠程度而划分的分类系统见表 1<sup>[10]</sup>,选取的其他参数值见表 2<sup>[11-12]</sup>。

表 4 其他地区推荐的最大可接受风险水平和可忽略风险水平

Table 4 The maximum acceptable and negligible risk level recommended by other regions

	最大可接受风险水平	可忽略风险水平	备注
瑞典环境环保部	$1 \times 10^{-6}$	—	化学污染物
荷兰建设和环境部	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-8}$	化学污染物
英国皇家协会	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-7}$	—
USEPA	$1 \times 10^{-4}$	—	辐射
ICRP	$5 \times 10^{-5}$	—	—

表 5 风险等级、程度及风险值范围的评价标准

Table 5 Evaluation criteria for risk level, degree and risk value range

风险等级	风险程度	风险值范围
I 级	低	$[1.0 \times 10^{-6}, 1.0 \times 10^{-5}]$
II 级	低-中	$[1.0 \times 10^{-5}, 5.0 \times 10^{-5}]$
III 级	中	$[5.0 \times 10^{-5}, 1.0 \times 10^{-4}]$
IV 级	中-高	$[1.0 \times 10^{-4}, 5.0 \times 10^{-4}]$
V 级	高	$[5.0 \times 10^{-4}, 1.0 \times 10^{-3}]$
VI 级	极高	$[1.0 \times 10^{-3}, 5.0 \times 10^{-3}]$

表 4 列出部分机构推荐的最大可接受风险水平在  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ , 可忽略风险水平在  $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7}$ 。对比表 3 的研究区化学致癌类物质的年风险值为  $2.330 \sim 4.270 \times 10^{-4}$ , 非致癌类物质的年风险值为  $1.900 \sim 10.180 \times 10^{-9}$ 。致癌物质是最大风险值的 10~100 倍, 非致癌类物质的风险值达到表 4 内标准的可忽略风险水平, 即化学致癌物质对人体健康危害的个人年风险是非致癌物质的  $10^5$  倍左右, 即研究区各取样点的总体个人健康危害年均值以致癌物质健康危害风险为主。

仅使用表 4 的部分地区标准进行风险评价未能全面考虑国内实际水环境的部分未知影响因素, 故结合表 5, 该评价模型一定程度上可以反映风险评价中的不确定性, 弥补了风险评价边界模糊的缺陷, 体现从量变到质变的连续过渡过程<sup>[13]</sup>。化学致癌物年风险属于 IV 级(中-高风险), 非致癌物年风险是 I 级的  $10^3 \sim 10^4$  倍, 不会构成明显危害, 对饮用水总健康风险评价危害影响不大, 故此总风险依旧属于 IV 级(中-高风险)。由饮水途径的化学致癌物所致健康危害的个人年风险:  $Cr > As$ ; 化学非致癌物质所致人体健康危害年风险排序为:  $Cu > Hg > Zn$ , 其中,  $Cr$ 、 $Cu$  是主要污染物, 是优先控制物。

### 3 结论

通过改变浸出条件: 液固比、pH、温度和浸出时间, 采用 ICP-MS 测量  $As$ 、 $Cr$ 、 $Cu$ 、 $Hg$  及  $Zn$  的重

金属含量, 得出浸出规律, 并以此检测结果进行水环境健康风险评价:

(1) 在分别改变液固比、pH、温度和浸出时间中的一项浸出条件, 并保持其他条件不变时的重金属浸出规律为: 当液固比为 10 mL/g 时, 页岩中的  $Cu$  和泥岩中的  $Hg$  可达最大浸出值, 而煤中的  $As$  和  $Hg$ 、矽石中的  $As$ 、泥岩中的  $Cu$  的浸出值随液固比的增加而有所提高, 其余受液固比影响不大; pH 呈弱酸及中性时, 4 种岩石样品中的主要重金属元素更易浸出, 其中,  $Cu$ 、 $Hg$  相比  $As$ 、 $Cr$ 、 $Zn$  受到 pH 的影响更大; 温度在  $20 \sim 35$  °C 时, 重金属元素的浸出浓度达到最大, 重金属的浸出率保持较高且基本趋于平稳, 并且当温度再升高时, 重金属的浸出浓度基本维持不变; 浸出时间为 24 h 时, 页岩中的  $As$ 、 $Cr$ 、 $Hg$  以及矽石和泥岩中的  $Hg$  的浸出浓度达到最大, 浸出时间为 48 h 时, 煤中的  $As$  和  $Cu$ 、矽石中的  $As$ 、页岩和泥岩中的  $Zn$  的浸出浓度达到最大, 但由于样品中的重金属元素含量有限, 再延长浸出时间, 5 种重金属元素的浸出浓度也不会有明显增加。

(2) 研究区化学致癌物质对人体健康危害的个人年风险远高于非致癌物质的年风险, 是非致癌物质的  $10^5$  倍左右, 可见研究区各取样点的总体个人健康危害年均值以致癌物质健康危害风险为主。因此, 化学致癌物应为优先控制物, 化学致癌物  $As$  所产生的的健康风险大于  $Cr$ , 非致癌物  $Cu$  应为优先控制物。

(3) 煤岩浸出液总体符合《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) III 类标准。研究区内地下水适用于用作集中饮用水水源或工农业用水, 故对露天矿地下水进行常规的地下水水质评价以外再进行水环境健康风险评价也是十分必要, 将两者相结合使用更可以完善科学地全面评估水质风险, 加强对研究区和周边水质的管理监测及治理保护。

## 参考文献

- [1] Imoto Y, Yasutaka T, Someya M, et al. Influence of solid-liquid separation method parameters employed in soil leaching tests on apparent metal concentration [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 624: 96-105.
- [2] 高继军, 张力平, 黄圣彪, 等. 北京市饮用水源水重金属污染物健康风险的初步评价 [J]. *环境科学*, 2004, 1 (2): 47-50.
- [3] GB 5085.3—85. 有色金属工业固体废物浸出毒性试验方法标准 [S].
- [4] HJ 300—2007. 固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法 [S].
- [5] HJ 557—2009. 固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法 [S].
- [6] Liu Y, Hu Z, Gao S, et al. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA - ICP - MS without applying an internal standard [J]. *Chemical Geology*, 2008, 257 (1): 34-43.
- [7] Ni B, Wang H B, Li X D, et al. Water environmental health risk assessment in lake sources of drinking water [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23 (1): 74-79.
- [8] 李亚静, 黄庭, 谢哲宇, 等. 非正规垃圾填埋场土壤和地下水重金属污染特征与评价 [J]. *地球与环境*, 2019 (3): 361-369.
- [9] GB/T 14848—2017. 地下水质量标准 [S].
- [10] US Environmental Protection Agency. Superfund public health evaluation manual [R]. Washington D. C. : US EPA, 1986: 1-52.
- [11] 王宗爽, 段小丽, 刘平, 等. 环境健康风险评估中我国居民暴露参数探讨 [J]. *环境科学研究*, 2009, 22 (10): 1164-1170.
- [12] 段小丽, 王宗爽, 李琴, 等. 基于参数实测的水中重金属暴露的健康风险研究 [J]. *环境科学*, 2011, 32 (5): 1329-1339.
- [13] 祝慧娜, 袁兴中, 曾光明, 等. 基于区间数的河流水环境健康风险模糊综合评价模型 [J]. *环境科学学报*, 2009, 29 (7): 1527-1533.