

表 4 农民年接受附加的有效剂量当量 (10^{-2}mSv)

电厂名称	农民年接受附加的有效剂量当量			邯郸地区居民年陆地 γ 剂量当量	国家附加限值
	老灰场	新灰场			
		二期	三期		
马头电厂	0.6	1.2	1.0	50.6	100
邯郸电厂	0.9	1.0			

剂量约为国家限值的百分之一,约为当地居民接受的陆地 γ 剂量率的百分之二。

三、农作物中放射性水平

我们采集了马头电厂粉煤灰、一五〇电厂粉煤灰和储灰场外对照点上种植的小麦、玉米、水稻样品,用低本底 γ 谱仪分析其放射性核素含量,结果见表 5。

表 5 可见粉煤灰与储灰场外对照点上种植的玉米、小麦、水稻中放射性核素含量无差异。

表 5 小麦、玉米、水稻放射性核素含量 (Bq/kg)

地点	作物 核素	小 麦				玉 米				水 稻			
		^{235}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K	^{235}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K	^{235}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K
马头电厂粉煤灰上		<0.1	<1	<2	125	<0.1	<1	<2	99	<0.1	<1	<2	61
150 电厂粉煤灰上		<0.1	<1	<2	158	<0.1	<1	<2	108	<0.1	<1	<2	86
对 照 点		<0.1	<1	<2	130	<0.1	<1	<2	120	<0.1	<1	<2	84

四、结论

1. 煤中放射性含量高,粉煤灰中放射性含量也高。
2. 粉煤灰中 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 比邯郸地区土壤中相应核素含量高,而 ^{40}K 含量低于土壤。
3. 储灰场各点距地面一米处的空气 γ 吸收剂量率均比储灰场外对照点高。
4. 农民在储灰场劳动接受的附加剂量约为国家限值的百分之一。

5. 粉煤灰与储灰场外对照点上种植的玉米、小麦、水稻中放射性核素含量无差异。

因此,邯郸燃煤电厂粉煤灰中放射性含量对储灰场还田种植作物没有多大影响。

参 考 文 献

- [1] 张 卫等,环境科学与技术,38(3),10(1987).

(收稿日期:1989.6.28)

鄂西自治州环境硒及高硒区成因的调查*

苏宏灿 严良荣 饶绍权 蹇新华 毛大钧

(鄂西自治州地方病防治办公室)

摘要 测定鄂西自治州生态环境中的硒含量,母岩 0.04—1150.00ppm,土壤硒 0.06—37.25ppm,水 0.29—342.86ppb,空气 0.68—182.00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,玉米 0.01—12.75ppm,人指甲 0.32—23.70ppm.因地质构造和岩石组合不同,硒含量差异极大,形成了高低不同的硒营养背景类型,作者以岩石出露为标志,将鄂西州分为低硒区、足硒区、高硒区、极高硒区四类区域。石煤是形成高硒区的主要物质基础。石煤中的硒除经过自然风化进入环境外,更重要的是开采、燃烧石煤而造成的环境硒污染。

* 湖北省第二地质大队实验室协助矿物、岩石样品分析,谨表谢意。

国内自 1981 年首次报告了原恩施县 硒中毒^[1]之后,近两年我们发现除恩施之外,宣恩、巴东等县也有硒中毒发生,提示鄂西有一个较为广泛的高硒区存在。

以往的研究证实,环境硒来源于石煤,但对于石煤硒如何进入环境,石煤以外的其它成土母岩硒含量及高硒区分布等未见报告。本文在分析鄂西州生态环境硒的基础上,重点研究了高硒环境的成因,现将结果报告如下。

一、调查方法

根据地层分布特别是煤层分布状况和硒中毒发生区域,按母岩出露类别拟定现场调查和采样点 47 个。各类型区域布点数量为石煤区 32 个,烟煤区 5 个,无烟煤区 5 个,灰岩区 3 个,紫色砂岩区 2 个。详细观察工作点地形地貌、岩石或煤层产状,出露点控制区域及土壤类型,同时调查居民生活习惯和耕作

习俗。

测硒样品包括灰岩、砂岩、煤矸石、石煤及其景观控制单元中的土壤、玉米、饮水、指甲等,共采样分析 1450 份。

根据居民生产、生活习惯和硒循环过程中的可能途径,采用前后对照或相互对照的方法进行石煤熏土、玉米烘烤、食物烧烤等模拟试验,并对石煤燃烧过程中空气硒含量及硒的释放率进行测定。

矿物、岩石样品的硒用催化极谱法测定,其它样品用 2,3-二氨基萘荧光法测定。煤、土、玉米、水、指甲硒回收率为 91—103%,变异系数为 2.75—7.48%。

二、结果与分析

1. 煤及成土母岩硒含量

煤及成土母岩 349 份,硒测定结果见表 1。

表 1 煤及成土母岩硒含量 (ppm)

名 称	样 品 数	范 围	$\bar{x}$	$\pm SD$	几何均值
石煤	233	6.00—1150.00	143.90	119.87	106.25
无烟煤	34	0.24—7.60	3.90	1.86	3.29
无烟煤矸石	20	2.40—21.70	8.00	5.98	5.89
烟煤	27	2.40—20.00	8.70	5.99	6.81
烟煤矸石	15	3.80—24.00	13.80	7.58	11.10
灰岩	10	0.24—0.75	0.55	0.18	0.52
紫色砂岩	10	0.04—0.15	0.09	0.04	0.09

其中以砂岩的硒含量最低,烟煤、无烟煤及矸石硒含量与我国 110 个煤矿硒含量相类似^[2],石煤硒含量最高,浓度克拉克值 = 1798,说明硒在本州石煤中相当集中。鄂西州石煤出露广泛,寒武、奥陶、志留、二迭系地层均有出露,尤以二迭系石煤出露最广,全州各县市均有分布。广泛出露的石煤,给高硒环境的形成提供了物质基础。但石煤硒含量并不均一,变异系数高达 83.3%,调查发现,因地层不同,层位不同,块段不同,石煤硒含量均有不同。

在不同地层中,以早古生代石煤硒含量较低,如寒武纪石煤硒为 6.0—32.0ppm;志留纪石煤硒为 9—34ppm,与陕南早古生代石煤硒含量近似^[3],只相当于本州二迭系石煤硒的 1/5,这种差异可能是因古沉积环境的不同而造成。

在同一地层中,不同层位石煤硒含量不同,分析二迭系 4 个剖面各层样品,含碳质较高的层位硒均值为 251.9ppm,而含硅质较高的层位硒仅为 71.9

ppm,二者相差 2.2—5.2 倍,造成这种差异的原因可能与硒的赋存状态有关。估计硒在石煤中以离子状态被碳元素吸附,因此在同一地层中,含碳质较高的层位硒含量也高。

在同一层位中,可因石煤埋藏深浅而硒含量有所不同。对 12 个工作点 70 个深浅对比样品分析,深部石煤硒均值为 211.7ppm;浅部石煤硒均值为 61.1ppm,各层面深部较浅部最少高出 2.4 倍;最多高出 32 倍。这是由于浅部石煤易于接受风化淋溶而带走了部分硒所致。

2. 土壤硒含量

岩石作为土壤的成土母质,在成土过程中给了土壤以深刻的影响。264 份不同岩石出露区耕作土总硒含量见表 2。

由表 2 看出,紫色砂岩出露区土壤硒含量最低,石煤出露区最高。结合母岩硒含量分析,土壤硒含量与出露母岩硒含量呈显著正相关 ($r = 0.9913$,

表 2 不同母岩出露区耕作土硒含量 (ppm)

土壤采样点	样 品 数	范 围	$\bar{x}$	土 SD	几何均数
石煤出露区	186	1.00—37.25	10.67	9.44	7.92
烟煤矸石区	19	0.81—3.11	2.04	0.56	1.93
无烟煤矸石区	30	1.30—2.97	2.12	0.71	2.17
灰岩出露区	19	0.42—0.95	0.67	0.15	0.65
砂岩出露区	10	0.06—0.27	0.23	0.12	0.19

$p < 0.01$), 说明土壤硒较明显地受母岩出露影响。在一个石煤出露点, 自矸石堆积处起, 与水的径流方向垂直, 每隔 20m 设置一个采样点, 至 80m 处时, 土壤硒由 37.25ppm 降至 3.22ppm, 土壤硒含量与硒源距离呈负相关 ($r = -0.915$, $0.05 > p > 0.01$), 可见高硒土壤是以石煤或矸石出露点为中心, 硒的分布具有晕状特征。而在砂岩或灰岩出露区土壤, 这种分布特征不明显, 从而说明高硒石煤或矸石出露, 是高硒土壤形成的基础。

值得注意的是, 同一石煤出露景观控制范围内, 林间土硒为 1.7—4.2ppm, 耕作土硒则达 5.7—21.6ppm, 后者较前者高 3—5 倍, 说明土壤硒的来源除接受母岩风化外, 在次生过程中还增加了相当数量的硒。综合现场调查和模拟试验分析, 以下因素可增加土壤硒。

(1) 大量采掘石煤 调查发现, 凡是土壤中含硒极高的地区, 均是居民大量采挖石煤处。一般情况下, 居民每采一吨石煤, 约有 10 倍的矸石同时挖掘出来, 以至于开采点附近矸石堆积如山, 田块中散杂着大量黑色砾石, 随便捡取这些风化的砾石, 测其硒含量, 亦达 10ppm 左右。可见大量采挖过程, 对石煤起到机械破碎和迁移作用, 无疑会加速石煤硒的风化, 增加土壤硒含量。

(2) 大量燃烧石煤 石煤中硒单靠自然风化进入环境的速度是较为缓慢的, 但在燃烧这一强烈的氧化反应中, 石煤硒迅速进入环境。测得石煤烟尘硒高达 5037ppm。经计算, 本州每年因燃烧石煤而释放约 6000kg 硒, 相当于 1000km² 裸露地表石煤的年自然风化量。可见燃烧石煤是土壤硒增高的一个重要因素。

(3) 耕作习俗加快硒进入土壤的速度 在一些地方, 居民习惯于用石煤熏火土或用煤灰作底肥。采集居民正在使用的火土 23 份, 最高硒含量达 178.8ppm, 几何均数为 31.2ppm; 煤灰硒含量多在 100—200ppm 之间。模拟居民熏土方式, 将含硒

10.01ppm 的土壤置于石煤火上熏 3、6、12 小时采样, 硒含量分别为 33.29ppm、79.20ppm、163.90ppm, 熏 12 小时的土壤硒增加了 15 倍。当地居民每种植一亩玉米, 约施入火土 1500kg, 相当于每亩施入 46.8g 硒, 由此而使土壤硒急骤增加。

综上所述, 形成高硒土壤的基础是石煤出露, 而人为活动更加显著地提高了土壤硒水平。

3. 饮用水硒含量

共采集表层潜水 136 份, 硒含量为 0.27—342.86ppb。含量与出露地表的岩层有关。灰岩层间水硒多在 1ppb 以下, 即使在高硒区, 只要水源出自灰岩, 水硒一般也不超过 10ppb。引起水硒增高的因素仍为石煤。石煤层间水较灰岩层间水高 49 倍。灰岩层间水在流经石煤矸石堆、石煤灰渣堆或高硒土壤层时水硒显著增加。测得 3 份灰岩层间水含硒 3.47ppb, 流经灰渣堆积处后, 水硒增至 119.54ppb, 说明石煤在表生带中遭到风化作用后, 硒元素能够转移到水中。泉水在穿行于石煤或煤渣、土壤等陆地松散沉积物时, 携带着硒出露地表, 使得少数水源硒超过生活饮用水卫生标准, 并通过水的迁移作用而使得一些洼地虽然没有石煤出露但却出现土壤—植物生态系硒污染。

4. 燃烧石煤时空气硒含量

在燃烧石煤过程中, 用慢速定量滤纸对空气采样分析^[4], 室内空气硒由燃烧前 $0.68\mu\text{g}/\text{m}^3$ 增至 $87.84\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均增高 129 倍。观察到石煤在一个燃烧周期中, 随着煤的添入空气硒含量具有上升—高峰—下降的规律性。一般在添煤 40 分钟后的 2 小时为硒的释放高峰期, 此段时间内空气硒几乎全部接近或超过 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$, 最高达 $182\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。如此高浓度的空气硒, 除导致人体呼吸道吸入硒量增加外, 还能造成室内贮存食物硒污染。在石煤火上烧烤土豆, 土豆硒由 1.44ppm 升至 13.11ppm; 在田间采集的新鲜玉米硒通常为 2—4ppm, 而居民室内存放 3—6 个月后达 5—12ppm。将 30 份鲜玉米用石煤火

烘干干燥,于第 30 天取样测定,硒含量为烘干前的 11.6 倍。从而证实,空气硒污染是食物硒增加不可忽视的途径。

为查明石煤硒在燃烧过程中的释放情况,进行了燃烧释放率试验。以含硒 158ppm 和 446ppm 的石煤进行燃烧,硒的排放率分别为 72.83%, 66.30%,说明石煤中的大多数硒可通过燃烧释放到空气中。

燃烧过程释放的硒,一部分附着于较大的烟尘颗粒,降落在燃烧点附近;另一部分则以气溶胶态在空气中飘浮。通常情况下,飘浮的硒能迅速稀释迁移。大气污染物迁移的速度与风速、温度呈正相关,

与湿度呈负相关,而本州气候具有低风速,高湿度及经常出现逆温现象的特征,这就使燃烧过程中释放的硒极易随降水返回地面。这可能是本州特别是一些谷地及盆地地貌环境高硒的原因之一。

5. 玉米硒含量

玉米为本州农村居民主粮。在不同类型土壤中采集玉米 299 份,硒测定结果见表 3。由于土壤类型的不同,玉米硒差异颇大。仍以石煤出露区土壤中玉米硒最高,为砂岩区玉米硒的 167 倍,灰岩区的 60 倍。结合土壤硒含量分析,玉米硒随土壤硒含量的增加而升高 ($r = 0.9860$ $p < 0.01$)。

表 3 不同类型土壤中玉米硒含量 (ppm)

玉米采样点	样品数	范 围	$\bar{X} \pm SD$	几何均数
石煤区	219	0.08—12.75	4.17 3.40	3.14
烟煤矸石区	20	0.09—0.18	0.12 0.05	0.13
无烟煤矸石区	30	0.09—0.30	0.15 0.05	0.15
灰岩出露区	20	0.05—0.08	0.07 0.01	0.07
砂岩出露区	10	0.01—0.04	0.03 0.01	0.02

6. 人体指甲硒水平

以往多以发硒水平来反映机体内硒水平,但由于采样部位和发样长短不同,其硒含量在同个体亦有很大差异,因而难以控制采样质量。近年来,一些学者对甲硒进行了研究,指出甲硒作为内环境硒

水平的指标较发硒更为适宜^[1]。在本项研究中,我们以岩石出露类别分类,采集各类区域居民指甲 252 份,以 1% 海鸥牌洗涤剂将甲样浸泡 15 分钟,自来水冲洗 3 次,再用去离子水冲洗 3 次后 60℃ 烘干备检。硒含量测定结果见表 4。

表 4 不同区域居民甲硒含量 (ppm)

居住区域	份 数	范 围	$\bar{X} \pm SD$	几何均数
石煤出露区	165	11.94—23.70	16.20 5.92	15.31
烟煤矸石区	24	0.59—2.09	1.06 0.43	0.98
无烟煤矸石区	18	0.55—1.98	1.28 0.42	1.22
灰岩出露区	23	0.32—0.90	0.62 0.16	0.57
砂岩出露区	22	0.44—0.59	0.52 0.06	0.50

从表 4 看出,生活在不同母岩出露区的居民甲硒水平明显不同,甲硒含量为石煤出露区 > 煤矸石出露区 > 灰岩和砂岩出露区,石煤出露区甲硒含量为煤矸石区的 7 倍,为砂岩区的 31 倍。用各类区域居民甲硒含量均值分别与母岩、土壤、玉米硒进行相关分析,甲硒与母岩硒 $r = 0.9982$ ($p < 0.01$); 甲硒与土壤硒 $r = 0.9836$ ($p < 0.01$); 甲硒与玉米硒 $r = 0.9998$ ($p < 0.01$)。结果表明,甲硒含量与外环境硒暴露量呈正相关,特别是与玉米硒含量具

有极显著的正相关关系。同时也说明,甲与发一样,可作为环境硒监测及环境流行病学调查的指标。但甲硒与发、血硒的关系有待进一步研究。

三、讨论

鄂西自治州生态环境中的硒含量,无论是土壤、玉米、水还是指甲,都有很大的差异。引起差异的因素较多,但至关重要是岩石出露。本州自震旦纪以后的地层几乎都有出露,由于各时期沉积环境不

(下转第 94 页)

F_1 ; 同时 FM 发出区别于系统废气浓度超限的报警响声, 表示系统已退出催化燃烧工作, 这就切断了废气 L_1 进入催化床, 使 L_1 全部排空。同时, 引入最大新风量 $L_{2\max}$ 到催化床, 对其进行冷却降温处理, 这就能有效地防止因 y_1 过高给系统造成热量反馈过大的现象发生。这一过程可用下式表达:

$$L_2 = L_{2\max} = L \quad (\text{m}^3/\text{h}) \quad (12)$$

$$L_1 = L_1' \quad (\text{m}^3/\text{h}) \quad (13)$$

以上两式的条件为 $y_1 > y \geq \frac{1}{4} \text{LEL}$ 。

四、小 结

综上所述, 通过连续定量检测系统中废气浓度 y_1 、 y 的变化, 对系统的处理废气量进行调节, 达到控制催化床前后温度 t_2 、 t_3 的目的, 使进入催化床前的废气浓度始终不超

过 $\frac{1}{4} \text{LEL}$, 系统中就不会产生热量反馈过大的现象。这样既保证了系统的安全性, 也保证了控制过程的准确合理。

由于催化燃烧系统中热量反馈过大, 使得系统的安全性变差, 运转费用增加等等, 这应该引起从事催化燃烧装置设计、研制和使用单位的注意。

参 考 文 献

- [1] B. N. 沃佳尼克[苏], 工艺设备的防爆, 第 142 页, 化学工业出版社, 北京, 1983 年。
- [2] 江熊, 工业防毒技术, 第 204 页, 化学工业出版社, 北京, 1984 年。
- [3] 铃木兼一郎[日], 化学装置, (2), 52(1982)。
- [4] 苏建华, 环境工程, 5(3), 19(1987)。
- [5] 同上 4(6), 23(1986)。
- [6] 同上 4(3), 62(1986)。

(收稿日期: 1988 年 11 月 21 日)

(上接第 89 页)

同和以后的迁移作用, 造成同类别样品因所在区域的不同, 硒含量相差数十倍至数千倍, 使得本州一些地方发生了缺硒性疾病, 而另一些地方却发生了硒中毒。

硒是人体生命必需元素之一, 我国成人每日安全摄入量 40—240 μg ^[6], 根据全州环境中硒的分布规律, 以岩石出露类型为基础, 分别计算各区域主食及有关样品的硒含量, 估计日硒摄入量, 将日摄入量小于 40 μg 的区域定为低硒区, 40—240 μg 的定为足硒区, 大于 240 μg 的定为高硒区, 超过 1000 μg 的定为极高硒区。这四种硒背景类型在本州具有各自的环境特征。切割、冲沟明显的紫色砂岩区多为低硒区; 灰岩出露区及盆地或一些谷地为足硒区; 石煤及部分煤矸石裸露区多为高硒区; 石煤裸露区并大量采掘及燃烧石煤时, 则可形成极高硒区。根据环境特征推测, 全州高硒区大约有 240 个村, 占全州总村数的 7.8%, 约 15 万人生活在高硒区域内。本州高硒范围之广, 硒水平之高为国内罕见。

石煤及一些含硒量较高的煤矸石是形成我州高硒环境的物质基础, 这些物质中的硒除通过自然风化进入环境外, 更重要的是人为因素所造成的环境硒污染。诸如大量采挖石煤, 燃烧石煤, 向田间施人煤熏火土和煤灰等因素, 均可加速石煤风化, 增加环境硒含量, 形成高硒环境。特别是燃烧高硒石煤, 为硒循环过程中最大的促进因素, 因燃烧而造成的空气硒污染亦是不可忽视的高硒环境成因。

参 考 文 献

- [1] 杨光圻等, 中国医学科学院学报, (3), 5(1981)。
- [2] 陈冰如等, 地球化学与健康, 188 页, 地震出版社, 1987 年。
- [3] 梅紫青, 中国地方病学杂志, (4), 379(1985)。
- [4] 中国预防医学科学院主编, 车间空气监测检验方法, 155 页, 人民卫生出版社, 1987 年。
- [5] J. S. 莫里斯等, 中国地方病学杂志, 会议专辑, (1), 18(1984)。
- [6] 杨光圻等, 卫生研究 14(5), 24(1985)。

(收稿日期: 1989 年 8 月 17 日)