

粉煤灰堆场附近农田土壤硒环境污染评价^①

华明, 黄顺生, 廖启林, 冯金顺, 金洋, 吴新民, 朱佰万, 张祥云

(江苏省地质调查研究院, 南京 210018)

摘要: 对贞观山煤灰库附近农田土壤、土壤剖面、灌溉水、母岩以及稻米、蔬菜等农作物中 Se 含量特征及污染现状进行了系统分析与评价。结果显示: 煤灰库周围的农田土壤 Se 含量范围为 0.15~6.12 mg/kg, 受到不同程度污染。土壤 Se 含量空间分布特征表明, 离煤灰库越近的农田土壤 Se 污染越严重。农田土壤 Se 污染主要是由 Se 含量超标地表水灌溉以及煤灰库的长期处置所引起的, 受母岩的影响不大。研究区稻米 Se 含量较高, 为 0.04~1.12 mg/kg, 部分稻米样品 Se 含量超标严重, 并且受土壤 Se 污染影响明显。长期食用 Se 含量超标大米对人体健康会产生潜在危害。

关键词: 粉煤灰; 硒; 稻米; 环境污染

中图分类号: X131.3

粉煤灰是我国当前排量较大, 较集中的工业废渣之一。随着热力工业的快速发展, 燃煤电厂的粉煤灰的排放量逐渐增加, 不仅占用了大面积的土地, 还严重地污染了环境。粉煤灰中富含如 Cu、Zn、As、Cd、Pb、Hg 等重金属元素, 这些重金属元素的迁移以及在土壤中累积可能会直接对植物或间接对动物造成毒害, 并容易通过食物链对人类健康造成潜在危害。因此, 国内外粉煤灰处置场重金属环境效应调查评价工作广泛开展^[1-4], 前人的研究重点主要是粉煤灰处置场周围土壤重金属环境污染评价, 而有关粉煤灰堆场附近土壤 Se 环境污染的研究报道较少。Se 是煤的标志元素, 据不完全统计, 燃煤排放的 Se 占全球人为 Se 排放量的 50% 以上, 其中火电等燃煤工业占主要部分^[5]。因此对粉煤灰堆场(灰库)周围土壤 Se 环境污染进行研究就显得尤为重要。

Se 是动植物和人类必需的微量元素, 具有有益和有害的双重生物学功能。Se 摄入不足, 会引起缺 Se 性疾病; 摄入过量, 又会导致 Se 中毒。全球既有大面积的 Se 缺乏病区, 又有局部环境 Se 中毒事件发生。中国是世界缺 Se 地方病高发区之一, 但又是世界 Se 中毒地方病高发区之一, 尤其是燃煤引起的 Se 中毒在世界上更突出^[6]。鄂西南渔塘坝由于富 Se 石煤的不当使用, 致使农田土壤和农作物中 Se 含量富集, 从而导致人、畜 Se 中毒^[7]。因此, 本研究以镇江市谏壁发电厂粉煤灰堆场附近农田为研究对象, 系统分析土壤、

灌溉水、成土母岩、稻谷和蔬菜中 Se 含量, 了解土壤 Se 的空间分布特征, 进行 Se 污染和潜在生态危害评价, 这对粉煤灰堆场附近农田污染防治具有重要意义。

1 研究区概况

本次调查的谏壁发电厂位于江苏省镇江市东南 15 km 的谏壁镇, 在长江南岸, 处于苏南电网中心。谏壁发电厂始建于 1959 年, 是我国自行设计、自行安装、自我完善的高温高压特大型火力发电厂, 从上世纪 90 年代起, 年发电量均超过 100 亿千瓦时, 为华东电网的主力电厂之一。目前谏壁电厂装机总容量 162.5 万 kW, 年耗煤量约 560 万 t, 年排灰渣量 160 万 t。为了堆放煤灰, 谏壁发电厂在丹阳东北埤城建有一大型煤灰库——贞观山灰库, 该库深为 30 m, 占地面积大约为 1 km²。该煤灰库位于镇江市东南岗地山丘地带的埤城镇, 出露地层主要为震旦系地层, 基岩岩性主要为灰岩。调查区农田土壤类型以水稻土和黄褐土为主, 种植农作物以水稻和蔬菜为主。

2 样品采集与分析测试

2.1 样品采集与处理

本次主要调查评价的是谏壁发电厂贞观山煤灰库附近 2~3 km 范围内农田土壤(图 1), 按照等距网格法布设采样点, 样点间距 1 km × 1 km, 采样深度为 0~20 cm, 共采集土壤样品 52 个, 每个土壤样品由 3~

①基金项目: 国土资源部与江苏省人民政府合作开展的“江苏省国土局部生态地球化学评价”项目(1212010540803)资助。

作者简介: 华明(1978—), 男, 江苏如皋人, 硕士, 工程师, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: njuhm@163.com

5 个子样混合组成，代表每个样点控制范围内土壤 Se 含量。为了研究调查区土壤 Se 背景含量，设置了 a、b 两个 2 m 深的土壤垂直剖面，剖面 a 位于距离煤灰库 2000 m 的农田中；剖面 b 距煤灰库约为 50 m 处。剖面的取样间距为，0 ~ 120 cm 之间每 10 cm 一个样，120 ~ 200 cm 之间每 20 cm 一个样。为了分析土壤 Se 各种可能的来源途径，分别采集了 6 个粉煤灰样品，4 个灰岩样品，5 个当地农田灌溉水样品。灌溉水采集量为 500 ml，并加 5 ml 的浓 HNO₃ 进行酸化处理。此外，还采集了 18 个水稻样及对应根系土和 12 个青菜样及对应根系土，以研究土壤 Se 污染对农作物的影响。所有土壤样品弃除植物根系等杂物，自然风干后研磨过 150 目筛；灰岩样品研磨成粉末过 150 目筛；粉煤灰直接过 150 目筛。水稻样品去皮后磨成米粉，青菜样品去除根茎用蒸馏水洗净晾干，所有植物样品在分析前均需 45℃ 恒温加热 72 h。

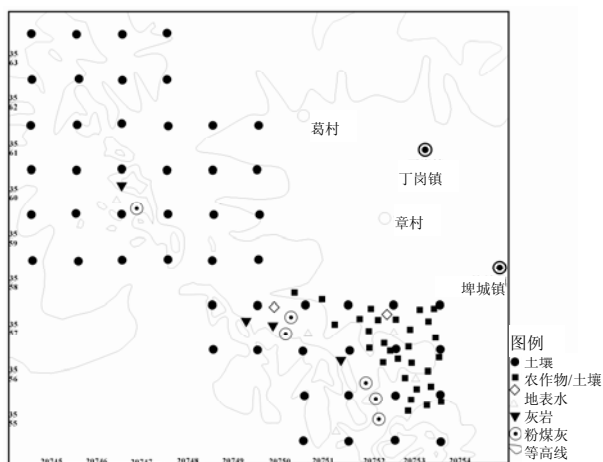


图 1 采样点分布图

Fig.1 Sampling sites in the vicinity of coal ash reservoir

2.2 样品分析测试方法

经前处理后，土壤、岩石、粉煤灰、米粉和青菜样品再经优级纯硝酸-氢氟酸-高氯酸消解，然后在双道原子荧光光度计（AFS-820）上进行 Se 含量分析；经酸化处理的地表水则直接在 AFS 上进行 Se 含量分析。分析测试全过程通过标准样来控制分析质量，分别由国家标准物质中心提供的土壤标样（GBW-07402）和植物标样（GBW-07604）进行控制。土壤与植物中 Se 分析回收率（即测试值与标准值比率）较好，分别为 94%、88%。标样 GBW-07402 的测试值为 0.15 mg/kg ± 0.04 mg/kg (n = 4)，标准值为 0.16 mg/kg ± 0.03 mg/kg；标样 GBW-07604 的测试值为 0.14 mg/kg ± 0.04 mg/kg (n = 3)，标准值为 0.16 mg/kg ± 0.03 mg/kg。

2.3 数据处理与分析

运用 Excel2003 进行土壤剖面 Se 含量垂直变化分析；以软件 Sufer8.0 为基础工具，采用 Kriging 插值法进行土壤 Se 含量和污染状况空间分布特征分析；运用软件 SPSS11.0 对土壤、农作物、粉煤灰等不同介质中 Se 含量进行描述性统计，同时对农作物与土壤中 Se 含量进行相关性分析。

2.4 评价方法

本次研究采用地质累积指数法（I-geo）对贞观山煤灰库附近农田土壤 Se 污染程度进行评价，地质累积指数法是由 Muller^[8]于 1969 年提出的，主要用来评价沉积物中重金属污染程度，现在也用来评价人类活动对土壤污染的影响程度^[9]，其计算公式为， $I-geo = \log_2 \{Cn / (1.5Bn)\}$ ；式中 Cn 为土壤 Se 的实测值，Bn 为土壤 Se 的背景值，一般在计算地累积指数时，通常选择普通页岩的平均值作为地球化学背景值，本研究采用研究区土壤 Se 背景含量为背景值，1.5 是背景值修正因子，是考虑到由于成岩作用可能引起背景值的变动。将地质累积指数（I-geo）分为 7 个等级，地质累积指数值及对应污染程度分级见表 1。

3 结果与讨论

3.1 土壤中硒垂向分布特征

图 2 为土壤中 Se 含量垂向变化剖面，剖面 a 位于距离煤灰库 2000 m 的农田中，剖面 b 距煤灰库约为 50 m。由图 2 可以看出，两个剖面表层 0 ~ 40 cm 土壤中 Se 含量明显相对偏高，从 20 ~ 50 cm 土壤中 Se 含量迅速下降，50 cm 以下土壤中 Se 含量变化较小，并趋于稳定。表层土壤中 Se 含量高深土壤数倍至数十倍，表明人为活动使表层土壤中 Se 发生强烈富集^[10]。煤灰库附近表层（0 ~ 10 cm）土壤 Se 含量高达 4.65 mg/kg（图 2b），远高于农田表层土壤 Se 含量 0.36 mg/kg（图 2a），说明煤灰库附近农田表层土壤中 Se 含量明显偏高。

表 1 地质累积指数与污染程度分级

Table 1 Geo-accumulation index (I-geo) and grades of polluted level

污染程度	分级	I-geo
清洁	0	≤0
轻度污染	1	0~1
偏中度污染	2	1~2
中度污染	3	2~3
偏重污染	4	3~4
重污染	5	4~5
严重污染	6	>5

为正确评价研究区土壤 Se 污染现状,合理确定土壤 Se 背景含量极其重要。前面叙述已表明,由于人为活动作用,研究区农田表层土壤 Se 含量出现了富集,已不能如实反映 Se 的背景水平。因此本次研究根据土壤剖面 Se 含量垂向变化特征(图 2)确定该地区 Se 背

景值,采集两个不同位置的土壤剖面 50~200 cm 土壤 Se 含量都基本保持不变,表明它未受人类活动的影响。两剖面 50~200 cm 土壤 Se 含量平均值为 $0.11 \text{ mg/kg} \pm 0.02 \text{ mg/kg}$,与地壳 Se 含量 ($0.05 \sim 0.09 \text{ mg/kg}$)^[11]比较接近,因此可以作为该地区土壤中 Se 背景含量。

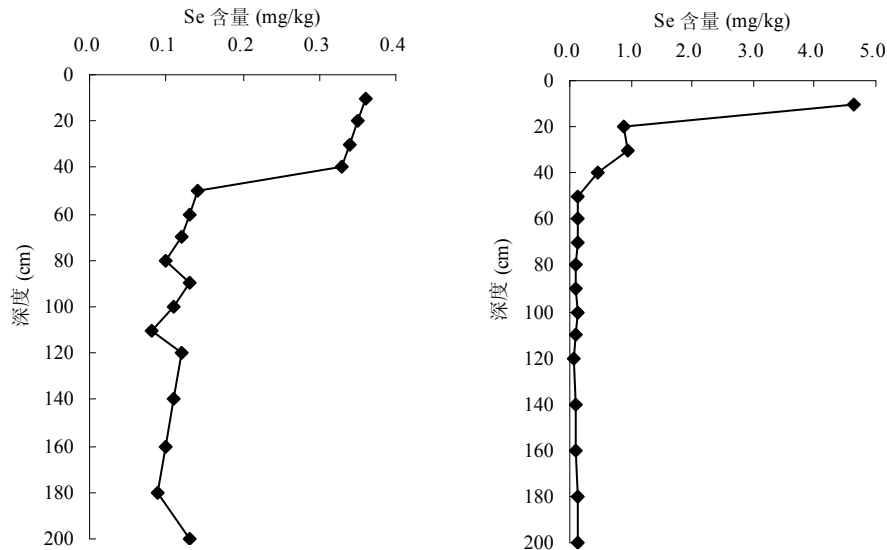


图 2 土壤 Se 含量垂向变化剖面(剖面 a 位于农田中,剖面 b 在煤灰库旁)

Fig. 2 Variation in Se concentrations in soil profiles of cropland (a) and a site beside coal ash reservoir (b)

3.2 农田土壤硒空间分布与污染评价

表 2 中所列统计结果为,土壤 Se 含量范围为 $0.15 \sim 6.12 \text{ mg/kg}$,平均值为 0.99 mg/kg ,中值为 0.37 mg/kg ,都高于全国表层土壤平均含量 0.29 mg/kg ^[12]。根据谭见安^[13]对我国土壤 Se 生态景观的界限值划分,含量 $>3.0 \text{ mg/kg}$ 的土壤 Se 过剩, $>1.0 \text{ mg/kg}$ 的土壤就存在 Se 中毒危险。研究区煤灰库附近土壤 Se 含量过剩,并且存在 Se 中毒的危险。研究区土壤 Se 含量变异系数为 1.37,分布不均匀,研究区土壤 Se 含量空间分布分析结果如图 3,由图 3a 可以看出,离煤灰库越近的土壤中 Se 含量越高,煤灰库附近的土壤中 Se 含量 $>3.0 \text{ mg/kg}$,1~2 km 范围内土壤中 Se 含量则普遍 $>1.0 \text{ mg/kg}$,2 km 之外的土壤中 Se 含量逐渐降低到 0.2 mg/kg ,这说明土壤 Se 含量空间分布受煤灰库的影响。

研究区土壤中 Se 发生不同程度污染,如表 2,地质累积指数平均值为 1.75,最大地质累积指数值为 5.21,土壤 Se 严重污染,最小累积指数值为 -0.14,土壤无 Se 污染。地质累积指数值空间分布与土壤中 Se 含量相一致(图 3b),地质累积指数值高,Se 污染严重的土壤集中分布在煤灰库周围 1~2 km 范围,而

表 2 土壤 Se 含量与地质累积指数值统计

Table 2 Soil Se concentrations and values of geoaccumulation index(I-geo)

统计值	土壤 Se 含量 (mg/kg)	地质累积指数
最小值	0.15	-0.14
最大值	6.12	5.21
平均值	0.99	1.75
变异系数	1.38	0.82
中值	0.37	1.15

远离煤灰库的农田土壤 Se 地质累积指数值低,污染程度轻,甚至无污染,进一步表明研究区土壤中 Se 污染受到了煤灰库的显著影响。

3.3 土壤硒污染源分析

江苏地区土壤 Se 含量普遍缺乏^[14],研究区土壤出现高 Se 含量可能与特殊的环境背景有关。为了分析土壤中 Se 可能的污染源,本次研究采集了母岩灰岩、粉煤灰、地表水等不同类型样品,采集的样品数及 Se 含量分析结果见表 3。灰岩中 Se 含量为 $0.09 \sim 0.21 \text{ mg/kg}$,算术均值和几何均值都为 0.14 mg/kg ,与浙江地区灰岩 Se 含量 0.099 mg/kg ^[15]较接近,灰岩

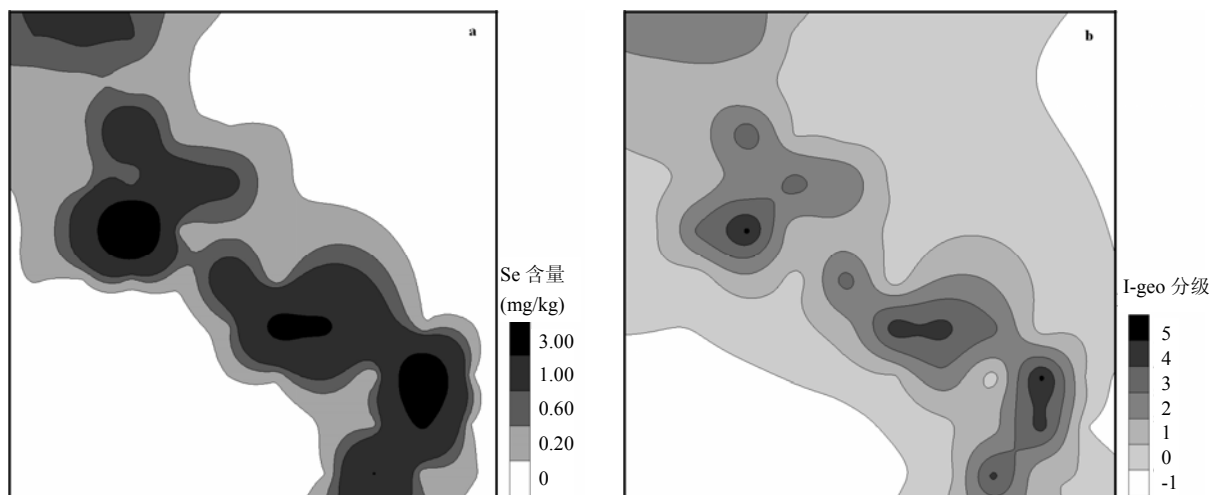


图 3 煤灰库附近土壤 Se 含量空间分布 (a) 和污染等级分布 (b)

Fig. 3 Spatial distributions of Se content (a) and contamination grade (b) in soils

Se 含量低, 与土壤背景值 0.11 mg/kg 也比较接近, 这说明成土母岩对该地区表层土壤 Se 高含量影响较小。

研究区用于农田灌溉的地表水 Se 含量为 $0.002 \sim 0.29 \text{ mg/L}$, 算术均值和几何均值分别为 0.10 mg/L 和 0.046 mg/L , 相比较于中国主要河流地表水 Se 含量 $0.04 \sim 5 \mu\text{g/L}$ ^[6], 该地地表水中 Se 含量明显偏高。最高含量 0.29 mg/L 地表水样于煤灰库旁采集, 可能是由于粉煤灰的扩散或淋滤作用致使地表水中 Se 含量增加, 已经超过了农田灌溉水质标准 (GB5084-92) 上限值 0.002 mg/L , 不适宜用作灌溉水。污灌是农田土壤污染主要原因之一^[16], 因此可以认为长期使用 Se 含

量超标的地表水进行农田灌溉是导致研究区土壤中 Se 污染的原因或途径之一。

采集煤灰库中的 7 个粉煤灰样中 Se 含量为 $2.8 \sim 7.77 \text{ mg/kg}$, 算术均值和几何均值分别为 4.97 mg/kg 和 4.61 mg/kg , 粉煤灰中 Se 含量如此高, 这是因为煤燃烧过程中, 煤中 80% 以上的 Se 富集到煤灰中, 且燃煤产生的 SeO_2 易溶于水形成亚硒酸盐和硒酸盐^[5], 这也是该地农田灌溉水中 Se 含量超标的原因。相关研究表明粉煤灰的长期处置能够导致其周围土壤污染^[1,3], 综合上述分析可以确认研究区土壤 Se 污染是由煤灰库的长期处置所引起的。

表 3 不同类型样品中 Se 含量统计

Table 3 Se concentrations in different samples

样品类型	最小值	最大值	平均值	几何均值	样品数
灰岩 (mg/kg)	0.09	0.21	0.14	0.14	4
粉煤灰 (mg/kg)	2.80	7.77	4.97	4.61	6
地表水 (mg/L)	0.002	0.29	0.10	0.046	5

3.4 农作物中硒含量分析

采集的 18 个稻米样中 Se 含量范围为 $0.04 \sim 1.12 \text{ mg/kg}$, 平均含量为 0.253 mg/kg , 中值为 0.135 mg/kg , 相对于王亚光^[17]报道的全国稻米中 Se 含量 $0.0156 \sim 0.069 \text{ mg/kg}$ (平均值为 0.0322 mg/kg), 研究区稻米中 Se 含量相对偏高, 其中 5 个稻米样品 Se 含量超过食品中污染物限量 (GB2762-2005) 粮食的上限值 0.3 mg/kg , 对应根系土 Se 含量都 $>2.0 \text{ mg/kg}$, 最高含量为 6.03 mg/kg 。回归分析结果 (图 3) 显示, 稻米中 Se 含量与土壤中 Se 含量间呈显著正相关性 ($y=0.153x-0.011$, $r=0.95$, $p<0.01$)。姚春霞等^[18]研究发现金属

冶炼厂周围水田土壤-水稻中 Se 含量同样存在显著正相关性, 表明土壤中 Se 已被稻米所吸收, 这是因为土壤中的亚硒酸盐易于营养体籽实富集^[19]。研究区不但土壤受到了粉煤灰库的 Se 污染, 而且稻米也受到污染。青菜中 Se 含量范围为 $0.008 \sim 0.33 \text{ mg/kg}$, 平均含量为 0.069 mg/kg , 中值为 0.046 mg/kg 。青菜中 Se 含量低于稻米, 这是因为不同作物对土壤 Se 的吸收能力有差别, 一般来说, 谷物 Se 含量普遍高于蔬菜^[20]。青菜中 Se 含量与土壤中 Se 含量间相关性不明显 (图 4)。12 个青菜样品也仅 1 个样中 Se 含量超过食品中污染物限量 (GB2762-2005) 蔬菜的上限值 0.1 mg/kg 。

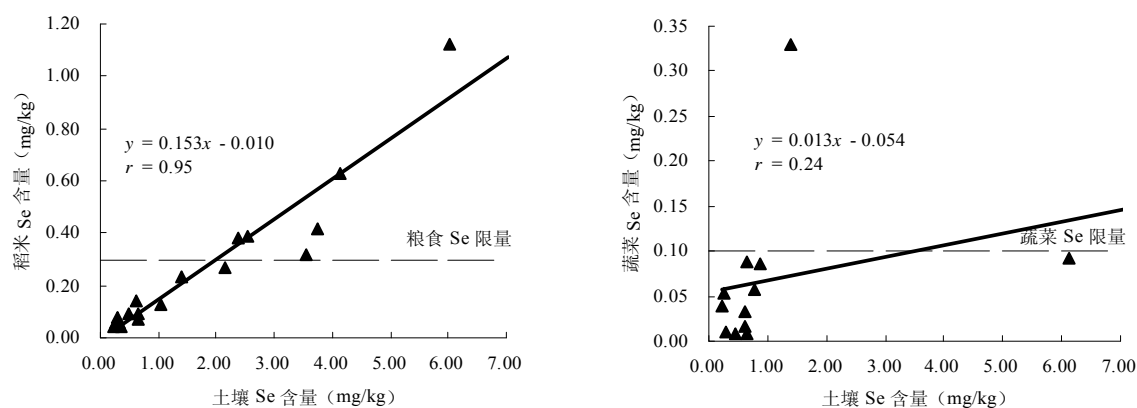


图 4 农作物中 Se 含量与土壤 Se 含量相互关系

Fig. 4 Correlation between Se concentrations in plant and soil

克山病、大骨节病等地方病都与人体缺 Se 密切相关；但高 Se 环境又会对人体产生毒害，如头发脱落、指甲褪色等^[6]。研究区所处的苏南地区以稻米为主粮，若按成年人每人每天进食 500 g 大米，稻米平均含 Se 0.253 mg/kg 计算，研究区成年人每天摄入 Se 量为 0.1265 mg，为中国营养学会 1988 年推荐标准（50 μg）的 2.5 倍，为苏南村镇人均摄入量 34.7 μg^[21] 的 3.6 倍。本次研究虽未在该地区发现地方病病例，但长期以“富 Se”大米为主食，摄入过量的 Se 对人体健康会产生潜在危害。

4 结论

贞观山煤灰库附近表层土壤 Se 强烈富集，其含量数倍甚至数十倍于研究区土壤背景值，发生不同程度累积污染，其中煤灰库周围 1~2 km 范围内的农田土壤 Se 累积污染程度尤为严重。农田土壤中 Se 污染主要是由 Se 含量超标地表水灌溉以及煤灰库的长期堆置所引起的，受背景母岩的影响不大。研究区青菜中 Se 含量不高，但农田稻米中 Se 含量超标严重，并且与土壤中 Se 含量呈现显著正相关性，受土壤 Se 污染影响明显。长期食用 Se 含量超标的大米，摄入过量的 Se 对人体健康会产生潜在危害。

致谢：在样品采集和处理过程中得到了项目组成员毕葵森高工、范迪富高工、潘永敏、陈宝、翁志华等的热情帮助，江苏省地质调查研究测试所蔡玉曼和周永德两位高工提供了测试数据，在此一并致以由衷地感谢。

参考文献：

- [1] Gulec N, Gunal B, Erler A. Assenment of soil and water contamination around an ash-disposal site:A case study from the seyitomer coal-fired power plant in wertern Turkey. *Environmental Geology*, 2001, 40(3): 331-344
- [2] Mandal A, Sengupta D. An assessment of soil contamination due to heavy metals around a coal-fired thermal power plant in India. *Environmental Geology*, 2006, 51(3): 409-420
- [3] 崔龙鹏, 刘培陶, 白建峰, 颜事龙, 严家平, 唐修义. 淮南粉煤灰处置场周围土壤中若干金属污染调查. *土壤通报*, 2008, 39(3): 660-664
- [4] 吴家华, 董云中, 刘家山, 刘继清, 王岗. 粉煤灰中有害元素对土壤、粮食影响的初步评价. *土壤学报*, 1995, 32(2): 194-201
- [5] 张军营, 任德贻, 许德伟, 赵峰华. 煤中硒的研究现状. *煤田地质与勘探*, 1999, 27(2): 16-19
- [6] Wang ZJ, Gao YX. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 1345-1351
- [7] Zhu JM, Wang N, Li SH, Li L, Su HC, Liu CX. Distribution and transport of selenium in Yutangba, China: Impact of human activities. *Science of the Total Environment*, 2008, 392: 252-261
- [8] Müller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geological Journal*, 1969, 2: 109-118
- [9] Netkim EE, Ekwere SJ, Ukpong EE. Heavy metal distribution in sediments from Calabar River, southeastern Nigeria. *Environment Geology*, 1993, 21: 237-241
- [10] 廖启林, 金洋, 吴新民, 毕葵森, 范迪富, 华明. 南京地区土壤元素的人为活动环境富集系数研究. *中国地质*, 2005, 32(1): 141-147

- [11] Adriano DC. Trace Elements in Terrestrial Environments. 2nd edition. New York: Springer, 2001: 708-758
- [12] 中国国家环境监测中心. 中国土壤背景值. 北京: 环境科学出版社, 1990: 178-181
- [13] 谭见安编译. 环境硒与健康. 北京: 人民卫生出版社, 1989: 219-224
- [14] Cao ZH, Wang XC, Yao DH, Zhang XL. Selenium geochemistry of paddy soils in Yangtze River Delta. *Environment International*, 2001, 26: 335-339
- [15] 酃逸根, 董岩翔, 郑洁, 李琰, 吴小勇, 朱朝晖. 浙江富硒土壤资源调查与评价. *第四纪研究*, 2005, 25(3): 323-330
- [16] 黄顺生, 华明, 金洋, 颜朝阳, 朱佰万, 仇慎平. 南京郊区某菜地土壤镉污染水平及其来源调查. *土壤通报*, 2008, 39(1): 129-132
- [17] 王光业. 食品成分表. 北京: 人民出版社, 1991: 2-3
- [18] 姚春霞, 尹雪斌, 张长波, 李志博, 宋静, 骆永明. 浙江富阳金属冶炼厂周围水田土壤-水稻中 As、Se 含量特征. *土壤*, 2006, 38(5): 534-538
- [19] 周鑫斌, 施卫明, 杨林章. 富硒与非富硒水稻品种对硒的吸收分配的差异及机理. *土壤*, 2007, 39(5): 731-736
- [20] 陈铭, 谭见安, 王五一. 环境硒与健康关系研究中的土壤化学与植物营养学. *土壤学进展*, 1994, 22(4): 1-10
- [21] 周鑫斌, 施卫明, 王校常, 李保海, 杨林章. 江苏省苏南村镇居民硒营养水平评价. *土壤*, 2007, 39(4): 541-544

Assessment of Selenium Environmental Pollution in Agricultural Soil in Vicinity of Coal Fly Ash Reservoir

HUA Ming, HUANG Shun-sheng, LIAO Qi-lin, FENG Jin-shun, JIN Yang, WU Xin-min, ZHU Bai-wan, ZHANG Xiang-yun
(*Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China*)

Abstract: In this study, selenium (Se) contents of agricultural soil, soil profile, irrigation water, bedrock, coal fly ash, paddy rice and vegetables in the vicinity of coal fly ash reservoir are determined. Se concentration in agricultural soils surrounding coal fly ash reservoir ranged from 0.15 to 6.12 mg/kg. The topsoil was polluted at different levels. The closer to the coal fly ash reservoir agricultural soils were, the more seriously polluted by Se they were. These results of different Se sources imply that the high Se level in agricultural soils is mainly caused by long-term of coal fly ash deposit and sewage irrigation, rather than by parent material. Se concentration in paddy rice ranged from 0.04 to 1.12 mg/kg and five paddy rice grain samples exceed the food hygiene concentration limit of 0.3 mg/kg. Se concentration in paddy rice was positively correlated with total Se concentration in soil, suggesting that Se in soil was readily transferred into the crops. Therefore, there is a potential health risk from local staple food in the study area.

Key words: Coal fly ash, Paddy rice, Selenium, Environmental pollution