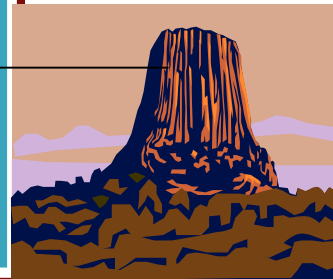
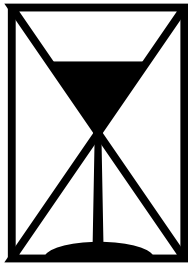


硒的故事

国际锰协会环境保护处中国会议
桂林 (广西省)

2007年3月30日

Karen Hagelstein, Ph.D., CIH
TIMES Limited
Sheridan, WY USA
aircaredoc@aol.com

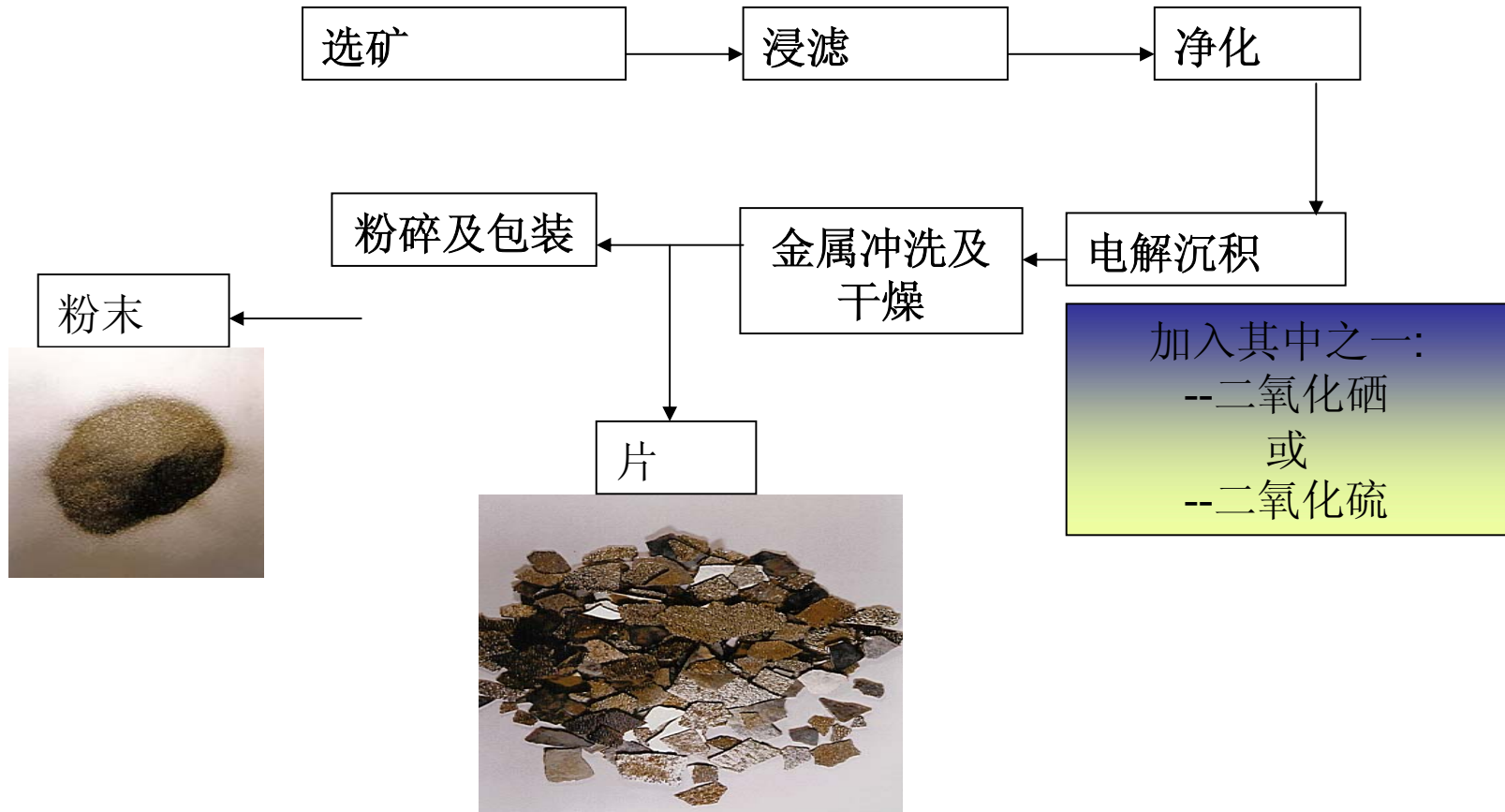


关于硒的故事的目的

- 金属锰加工
- 硒的健康特征
- 环境影响
- 污染控制
- 工人环境接触
- 生态监控
- 中国金属电解锰产业研究
- 环境管理



电解金属锰生产流程



硒的特性



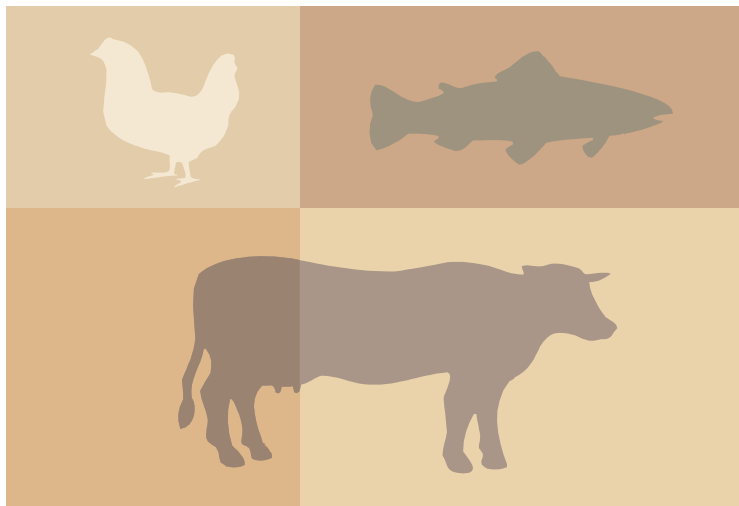
在储量最丰富的元素中排第67位

- 含有铜,锌,铅等金属硫化物的矿物质
- 自然产生的挥发性二甲基硒化合物
- 铜泥中的副产品

全球产量估算~3500吨/年

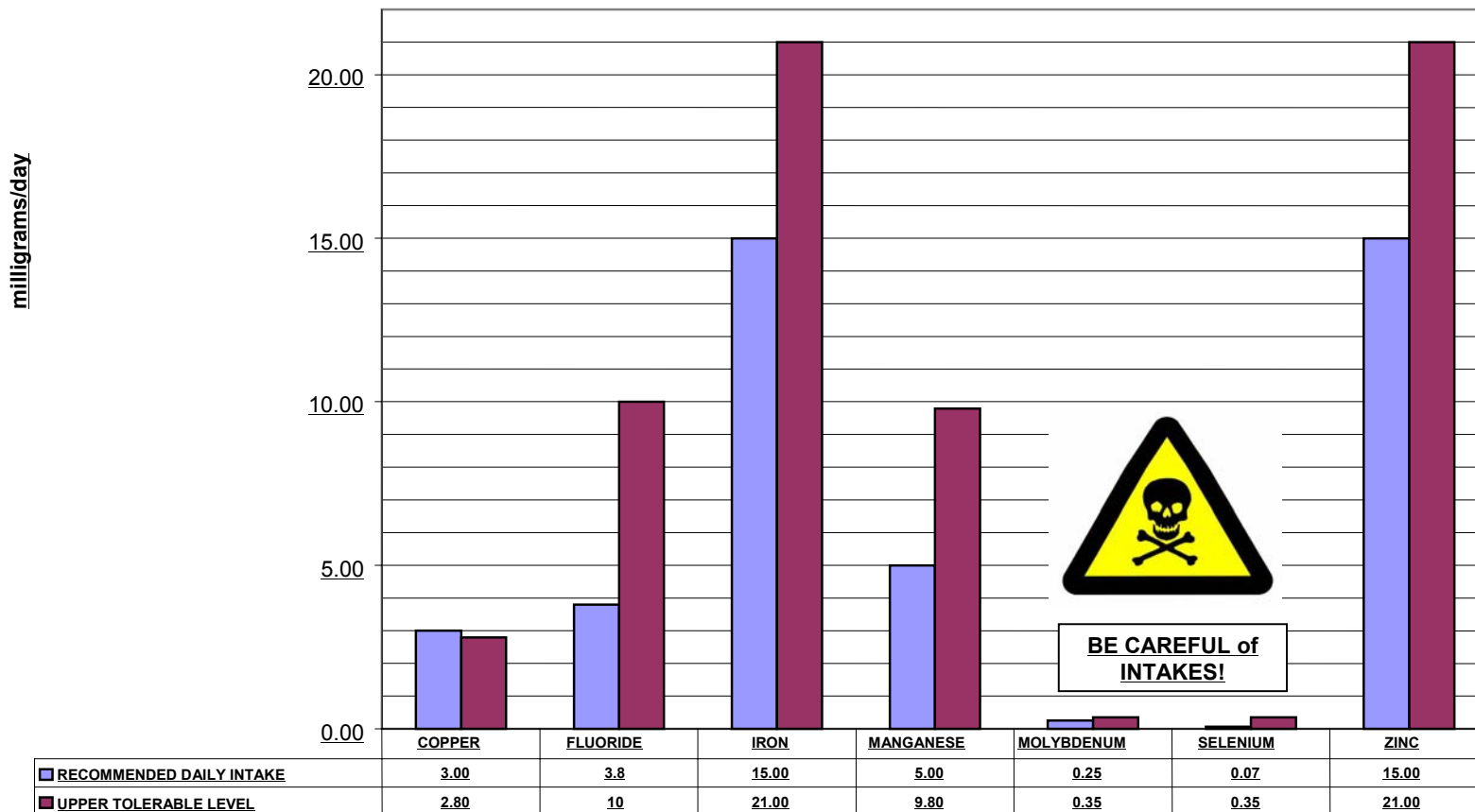
- 电子工业/光度表
- 玻璃工业
- 动物饲料/添加剂

硒的食物来源



- 一份火鸡(4 盎司) 或
- 四份鱼 (每份4盎司)或
- 巴西坚果 (1/2 盎司) =
硒的每日最大口头摄入量 = ~0.35 mg/天

微量元素: 推荐摄入量及毒性



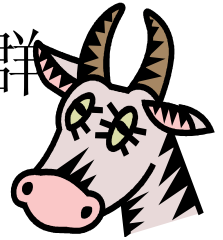
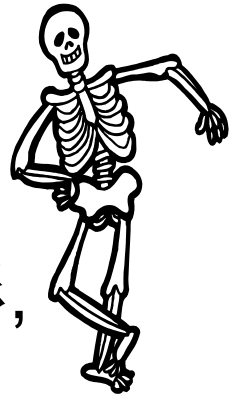
建议每日服用量 **RDA = 0.07 mg Se/天 (蓝色)**

长期口头摄入参考剂量上限 **RfD = 0.35 mg Se/天**

基于对中国饮食摄入的研究 = **0.91 mg Se/天**

哺乳动物硒中毒

- 中国研究—皮肤及牙齿变色, 骨骼及指甲畸形, 脱发, 心脏功能及神经系统紊乱
- 美国研究—由于饲料中的硒导致羊群死亡, 牛群患上晕倒症
- 硫化硒—可能的致癌物



硒的毒性 = 剂量 X 次数

维他命 (B,C, & E) 及矿物质 (Cu, Mn) 摄入

硒工业废物及影响

燃煤电站粉煤灰

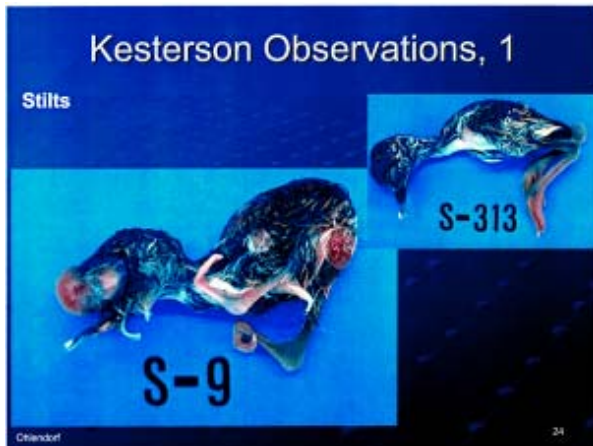
- 鱼和蝌蚪的脊柱变形
- 蟾蜍胚胎孵化成功率降低以及
 颅面畸形

炼制厂废水

- 经过恢复的湿地
- 挥发的二甲基硒



粉煤灰以及地表水中的硒—骨骼畸形



磷酸盐工业硒污染

- 爱达荷州17个采矿地需治理
- 废页岩中的硒被氧化/溶解
- 地表水受到污染
- 草料受到影响
- 当地鲑鱼数量受到威胁



硒对哺乳动物的影响

Chronic Selenosis



44

Idaho Sheep Kill, July 2001



80

硒对生态系统的影响

水生生物标准

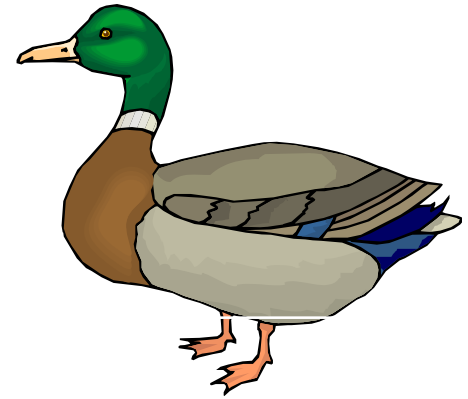
- 基于大约1300份参考文献
- 毒性效应: 摄食行为, 丧失行动能力, 畸形, 生殖能力减弱
- 饮食 $EC_{10} = 5 \text{ mg Se/kg}$ 干重鱼组织
- 美国EPA建议的鱼肉标准

生物浓度

- 有机及还原型无机形态
- 骨骼以及卵的畸形
- 死水系统生物累积 > 活水



浓度数据



美国水
沉淀物

<0.01 mg Se/L

0.20 至 2.0 mg Se/kg 干重

无脊椎动物

0.10 至 2.0 mg Se/kg 干重

水鸟蛋
鱼

0.50 至 4.0 mg Se/kg 干重

1.0 至 4.0 mg Se/kg 干重

生物浓度
高达**1000**倍



美国环境规定(12+) 及硒化合物

	CHEMICALS REGULATED	LISTs	Al Cpds	Mn Cpds	Se Cpds
OSHA, 1999	Occupational Safety and Health Act (1970)				
29 CFR Parts 1900-1910	Occupational Exposures Limits for Air Contaminants/Subpart Z	677			
	Time Weighted Averages (TWAs, 8 Hr) Short Term Exposure Levels (15 minutes) Not to be Exceeded Levels (Ceiling) Immediately Dangerous to Life or Health (IDLH)		15 mg/m3 Total Dust 5 mg/m3 Resp. Dust	5 mg/m3 Ceiling 500 mg/m3 IDLH	0.2 mg/m3 TWA 1.0 mg/m3 IDLH
	Carcinogen (NTP, IARC, or OSHA) Skin Designation/Target Organ Odor Threshold		Yes		Se Sulfide Yes 0.3 ppm Hydrogen Selenide
29 CFR Part 1910.119	Process Safety Management of Highly Hazardous Chemicals (1992)				
	List of Highly Hazardous Chemicals, Toxics and Reactives: Threshold Quantity (TQ) in Pounds	137	No	No	No
29 CFR Part 1910.1200	Hazard Communication Standard (1983) Limits for Air Contaminants/Subpart Z	677	Yes	Yes	Yes
EPA, 2000	Environmental Protection Agency				
40 CFR Part 50	Clean Air Act (CAA of 1970) Criteria Air Pollutants	7			
40 CFR Part 63	Hazardous Air Pollutants (HAPS) National Emission Standards for HAPS (NESHAP) Major Sources: 10 tons/yr/HAP or 25 tons/yr/all HAPS	188	No	Yes	Yes
40 CFR Part 68	Risk Management Plans/LEPCs				
40 CFR Part 131	Clean Water Act (CWA of 1972 and 1977) Priority (120) Non-priority Pollutants (45) Organoleptic (Taste/Odor) Effects (23)		Non Priority	Non Priority	Priority
40 CFR Part 131 Section 304 CWA	Water Quality Criteria for Priority Toxic Pollutants Acute (CMC) Aquatic Freshwater Standards Chronic (CCC) Freshwater Standards Acute Saltwater Standards Chronic Saltwater Standards Human Health: Freshwater + Organism Consumption Organism Consumption Only	157			0.020 mg/L 0.005 mg/L 0.290 mg/L 0.710 mg/L 0.170 mg/L 11.0 mg/L
	State, Local, and Site or Industry Specific Standards				
40 CFR Part 141	Safe Drinking Water Act (1974) Maximum Contaminant Levels (MCLs)	102	Secondary	Secondary	Primary Health
	Primary: Microbes (7), Disinfectants/Products (7), Inorganics (16), Organics (53), Radionuclides (4)	87	0.05-0.2 mg/L	0.05 mg/L	0.05 mg/L
	Secondary: Chemicals/Characteristics	15			
40 CFR Parts 260-	Hazardous Wastes (RCRA, 1976, TSCA, 1976, CERCLA, 1980 and SARA, 1986)	400			
40 CFR Part 261	Listed: Hazardous Wastes and Waste Streams Characteristics: Reactive, Ignitable, Corrosive, Toxic (TCLPs = 40)		No	No	1.0 mg/L TCLP
	Appendices VII, VIII Lists Hazardous Constituents of Waste Streams				

	CHEMICALS REGULATED	LISTs	Al Cpds	Mn Cpds	Se Cpds
40 CFR Part 263	Standards for Transporters of Hazardous Wastes				
40 CFR Part 264	Design & Operating Specifications for Treatment, Storage, and Disposal Facilities (TSDF) Maximum Contaminant Concentrations for Protection of Groundwater	14	No	No	0.01 mg/L
40 CFR Part 266	Standards for Specific Hazardous Wastes and TSDF				
40 CFR Part 268	Land Disposal Restrictions: Universal Treatment Standards for Hazardous Wastes (UTS) Regulated Hazardous Constituent Wastewater Nonwastewater		No	No	0.82 mg/L 5.7 mg/L
40 CFR Part 302	List of Hazardous Substances and Reportable Quantities (Section 311 of SARA and CWA, CAA, RCRA) RCRA Waste Number Reportable Quantities (RQ)	717	Yes	Yes	Yes D010
40 CFR Part 355	List of Extremely Hazardous Substances (Section 304 of SARA) Reportable Quantities in Pounds (RQ) Threshold Planning Quantities (TPQ)	406			NaSelenate Na Selenite 100 pounds
40 CFR Part 372	Specific Toxic Chemical Listings (TRI) (Section 313 of SARA) Manufacture, Import, or Process Chemicals over 25,000 pounds/yr Use over 10,000 pounds/yr of Toxic Chemical/Category De Minimus Conc. (% of Mixtures: 1.0% Not Carcinogen 0.1% for Carcinogens)	646	Yes Since 1987 CAS No. 7429-90-5	Yes Since 1987 CAS No. 7439-96-5	Yes Since 1987 CAS No. 7782-49-2
40 CFR Part 400	Effluent Guidelines and Standards National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES)/Best Available Control Technology Economically Achievable (BAT)		1%	1%	1%
40 CFR Part 401	Toxic Pollutants Conventional Pollutants	65			
40 CFR Part 503	Standards for the Use or Disposal of Sewage Sludge Loading Rate—Ceiling Concentration				100 mg/kg
EPA Region III	Risk-Based Concentration (RBC) Table (10/9/02) Source: EPA Risk Assessment Guidance for Superfund Assumptions: 70 kg Body Wt., 20 m3/day Carcinogenic Lifetime Cancer Risk of 1E-6 Non-carcinogenic Hazard Quotient = 1	400-500			
	Oral Reference Dose (RD)—mg/kg/day		1.0	0.02	0.005
	Oral Cancer Slope Factor (CSF)—l/mg/kg/day				
	Inhalation Reference Dose—mg/kg/day			1.43E-05	
	Inhalation Cancer Slope Factor—l/mg/kg/day				
	Tap Water—ug/liter		37,000	730	180
	Ambient Air—ug/m3		3.7	0.52	18
	Fish—mg/kg		1,400	27	6.8
	Soil Industrial—mg/kg		2E+6	41,000	10,000
	Soil Residential—mg/kg		78,000	1,600	390
	Forage—mg/kg				5
DOT, 2000	Department of Transportation (1996) (Section 101 of CERCLA)				
49 CFR Part 172.101	List of Hazardous Substances and Waste Streams Reportable Quantities in Pounds EPA Characteristic Wastes/Waste Streams	1000	No	No	100 pounds

硒环境标准

- 水质标准 MCL = 0.05 mg/L
- 水生生物标准 CCC = 0.005 mg/L
- 地下水保护 Se < 0.01 mg/L
- 工业处理标准
废水 = 0.82 mg/L
非废水 = 5.7 mg/L
- 美国EPA 毒性化学品排放目录 如果
>10,000 磅/年
>1.0% 混合物中硒浓度

金属毒性排序

危险废物

毒性特征

浸滤过程

汞 = 0.2 mg/L

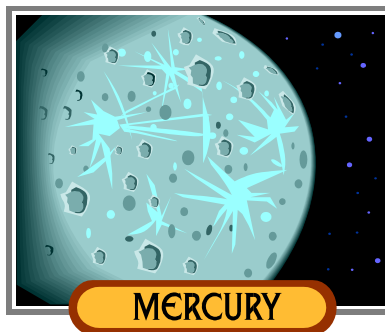
硒 = 1.0 mg/L

镉 = 1.0 mg/L

铅 = 5.0 mg/L

铬 = 5.0 mg/L

砷 = 5.0 mg/L





控制颗粒状金属- 添加剂

- 旋风/洗涤器
- 织物过滤器
- 静电沉降
- 湿法烟气脱硫

水处理难题

- 化学处理
酸性pH下的铁盐
淤泥处理
- 物理处理
反渗透
- 生物处理
厌氧系统



废物处理难题

- 化学品生产商违反清洁水法案

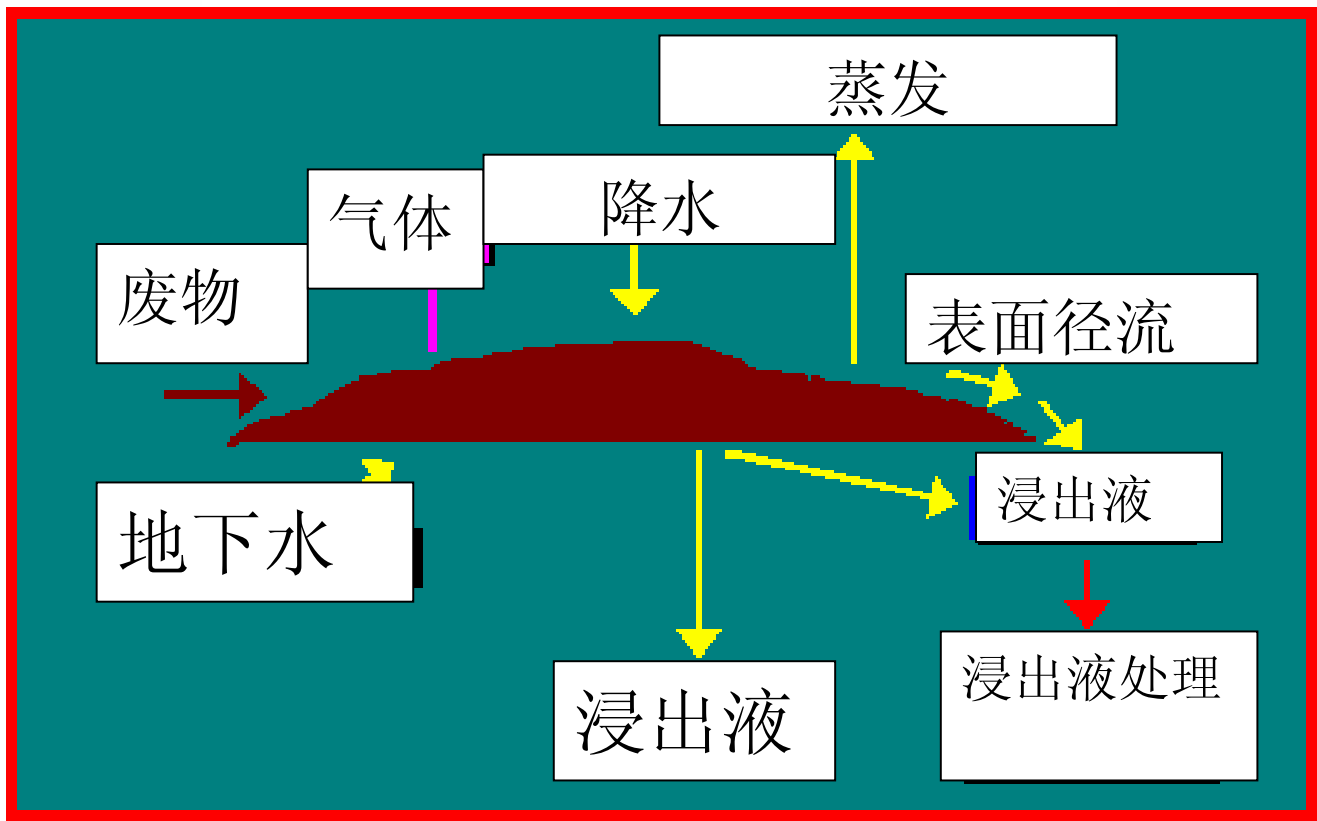
2006年12月因共谋隐藏废物排放(硒)而被罚款
犹他州 盐湖城

- EPA 垃圾填埋处理变化

- 1999 硒废物, 凯特曼 (Kettlemen)市, 加拿大
废物处理毒性特征溶出设备(TCLP)限度增加
- 2004 玻璃制造工业产生的硒危险废物, Model
市, 纽约
要求进行现场处理

危险废物处理

填埋流程系统



工人对硒的暴露

- 吸入---颗粒物/金属

OSHA PEL (0.2 mg/m³ Se)比嗅觉阈值低 (0.3 mg/m³ H₂Se)

危害预警性差

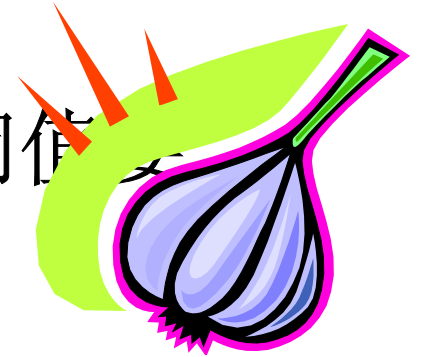
- 目标器官—皮肤, 呼吸系统, 眼睛, 肝脏, 肾脏, 血液, 脾脏

金属烟雾病症状

- 呼吸保护

粉尘/雾/烟气过滤直到

IDLH达到1.0 mg/m³



生物监测

- 台湾钢铁工人2002年尿浓度：
硒，砷，铍浓度超过了控制量
- 血液中硒水平与头发/指甲中硒浓度
关
- 皮肤接触引起烧伤
- 局部 10% 硫代硫酸盐霜



工人监测—颗粒金属

暴露的最严重情况

- 可吸入颗粒
- 泵/盒/过滤器

金属—ICAP-AES, XRD

- 实时颗粒
光学传感器
- 比色探测器
气体管道
- 区域/呼吸区



硒的风险特性

- 对人体健康安全系数很低
- 水处理困难
- 危险固体废物
- 累积污染物
- 工人气味预警不足
- 暴露控制恰当



近期中国关于电解金属锰的研究

- 湘西锰业协会:1996-2006
材料消耗率下降
- 中国锰业, 全国锰业技术委员会2006.3
废水, 残余物化学性质<标准
- 现场环境评价
饮用水及地表水硒风险

2006年中国硒排放量 ~1000 吨 SeO_2

预计电解锰产量 ~700 000 吨

监测

空气暴露

人工控制操作
空气污染控制
工人保护
培训

现场水处理

危险固体废物

有序的垃圾填埋处理
粘结

防止地表和
地下水接触

建议的硒现场指导水平

- 废物排放标准
- 污水污泥处理
- 垃圾填埋处理装载
- 饲料质量与牲畜
- 鱼类保护标准
- 环境空气质量水平
- 慢性口腔接触



电解金属锰产业环境管理建议

- 危险信息交流—工人/公众
- 工人培训—针对具体任务
- 污染情况发布—在线监测
- 法规—若执行需起到保护作用
- 污染控制—控制需有效
- 环境审计—文件进度



感谢您的倾听!

