

放射性核素污染及监测(续一)

齐文启, 陈光, 席俊清, 宗惠娟, 孙宗光, 汪志国, 王强

(中国环境监测总站, 北京 100029)

中图分类号: X837

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2003)05-0011-04

The Pollution and Monitoring of Radioactive Nuclides

(Continuation)

QI Wenqi, CHEN Guang, XI Junqing, ZONG Huijuan, SUN Zongguang, WANG Zhiguang, WANG Qiang

(China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100029, China)

3 放射性核素从大气向陆地和水环境迁移

3.1 湿沉降和干沉降

自然界中的放射性核素分为天然放射性核素和人工放射性核素 2 种, 核试验和核电站泄漏事故向大气中排放的放射性核素主要是后者。放射性沉降对海域、陆地和地表水产生污染, 并经历化学反应、形态变化、生物浓缩、沉降吸收或吸附等反应过程后, 一部分污染物蓄积在土壤、水系或生物体内^[14, 15]。天然放射性核素包括地球形成以来原始的放射性核素以及宇宙射线生成的放射性核素, 一般存在于海洋、地壳内和地表面, 而且会迁移至水环境, 与人工放射性核素具有同样复杂的迁移转化行为。

核试验和核电站泄漏事故排放到大气中的放射性核素, 一般可分为气态和气溶胶吸附态。气态和颗粒态放射性核素在扩散和输送的过程中, 反复发生复杂的反应和质变, 最终沉降到土壤、水系、海洋和森林等地表环境中。其脱离大气环境的机制主要包括降雨、降雪、垂力沉降、惯性碰撞、物体吸收吸附, 以及在植物和水等湿润表面的吸收吸附等。在这些沉降机制中, 除了受雨、雪淋溶沉降的湿沉降外, 还有干沉降。湿沉降是在云雾中生成雨滴, 凝集至一定体积后沉降或进入雪片中沉降, 并且在沉降过程中融入大气浮游颗粒物, 一起沉降于陆地表面。

据植田报道, 从大气中除去这类放射性核素的湿沉降和干沉降的比率大致相等^[16]。干沉降的流量因气象条件、沉降表面及气体和颗粒物形态而不

同, 其评价方法至今尚未确定^[17]。

一般将降雨时大气颗粒物的浓度变化率称为冲洗清除系数。该系数与雨滴大小、降雨状态、降水强度、气溶胶粒径及元素化学形态等相关, 定量表达十分困难。Brenk 等^[18]用大量实际测定值总结出不同元素的冲洗清除系数与降水强度的关系式, 发现该系数与降水强度的平方根成比例。湿沉降除了与降水、降雪有关外, 还与大气雾有关, 近年来酸性雾对生态环境的影响倍受关注^[19]。雾一般在地表附近生成, 比雨滴粒径小, 其单位体积的表面积较大, 更容易吸收大气中的物质, 在放射性核素的湿沉降过程中起着重要的作用。

3.2 放射性核素在湖水中的迁移转化

研究放射性核素在陆地和水环境中的迁移转化, 首先必须明确所研究核素的种类及其来源, 即明确核素是来自大气、陆地还是海洋, 以及几种来源各占的比率。植田等^[20]为了明确半咸水湖尾沼中²³⁸U 和¹³⁷Cs 的来源, 调查了湖水中²³⁸U 和¹³⁷Cs 的质量浓度及其与盐分的关系(见图 3、图 4), 发现²³⁸U 的质量浓度(Y)与盐分(X)之间存在正相关关系($\gamma = 0.95$), 可用方程 $Y = 1.288X - 2.487$ 表述; 入湖河水中²³⁸U 的质量浓度为 $0.52 \text{ mBq} \cdot \text{L}^{-1}$, ¹³⁷Cs 的质量浓度低于检测限, 与在湖水中的质量浓度相比明显偏低, 从而推测²³⁸U 和¹³⁷Cs 来源于海洋; ²³⁴U/²³⁸U 的放射能比与海水的 1.14 近似^[21], 从

收稿日期: 2003-04-25

作者简介: 齐文启(1946-), 男, 河北保定人, 研究员, 博士, 主要从事环境监测研究工作。

而判断其来源于海水。

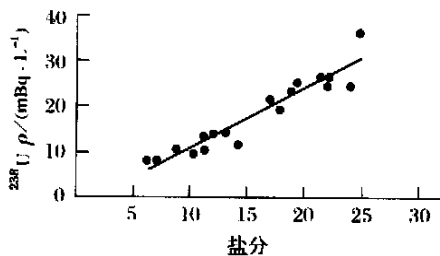


图 3 尾 沼中²³⁸U 的质量浓度与盐分的关系

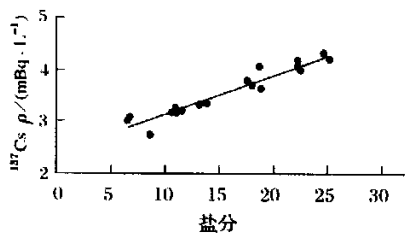


图 4 尾 沼中¹³⁷Cs 的质量浓度与盐分的关系

此外,湖水中的放射性核素受多种水环境因素的影响,具有相当复杂的迁移转化行为。例如,深的淡水湖的水质情况在垂直方向的分布具有不均匀性。在不同的季节,表层水与中、底层水间的温差较大,使垂直方向的水质密度出现梯度分布,并且由于水温分层而导致盐分浓度的分层现象^[22],明显影响了上、下层之间的物质交换。在水温较高的夏季,底层氧随着有机物的分解消耗较快,抑制了表层氧的供给,使底层呈现缺氧的还原状态。水中的²³⁸U 本来以六价氧化态的稳定的碳酸铀络合物 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 的形态存在并呈溶解状态,而在还原环境中,六价还原成四价后呈现不溶性状态^[23]。随着湖水氧化、还原状态的变化,其溶解性也发生变化,当转化为不溶状态时,则迁移至湖底。由于在还原状态碳酸盐较高, pH 值向酸性方向移动,这样也会影响溶解度。此外,共存元素的组成和浓度等也是重要的影响因素。因此,湖泊有不同的水质环境变化类型,其中的放射性核素也具有不同的迁移转化特征。

3.3 放射性核素在湖底质中的分布及生物浓缩

植田等^[20]研究了²³⁸U、¹³⁷Cs 和⁴⁰K 等放射性核素在湖底质中的分布情况,得出以下结论:

(1) 半咸水湖具有受陆地和海洋双重强烈影响的特征,湖水中不同元素成分的来源各异,既有来自于陆地的成分,也有来自于海洋的元素;

(2) 以元素吸附或以淤泥等为受体的无机物的沉降过程与以植物性浮游生物为主体的悬浮性有机物不同;

(3) 因湖泊的水域范围大小、水的滞留性、水的交换周期等不同,沉降位置和沉降量也不同;

(4) 放射性核素沉积于湖底后,因再次进入悬浮态或向水平方向扩散而向深水域迁移;

(5) 由于水域的 pH、氧化还原电位等水环境基本参数不同,或者元素物理化学性质的差异,使放射性核素的沉淀机制和从湖底泥向水中的溶出速度不同,从而导致其浓度分布的差异。

4 日本关于放射性核素的监测

4.1 监测体制

为了收集人群接受天然放射性和人工放射性的暴露量数据,摸清人工放射源对环境的影响,日本环境省、文部省组织相关的省、厅、固定试验研究单位和 47 个都道府县,开展了由于放射性沉降导致的环境放射性水平调查。表 2 是调查机关及调查项目^[24]。

47 个都道府县降水和沉降物的测定频次为每月 1 次,且每次降雨必测;大气粉尘的测定频次为每年 4 次;上水,日常食品,米、牛奶及鱼类等食品,土壤,海水,海底质等每年采样测定 1~4 次,主要用 γ 线谱仪进行放射性核素分析。各都道府县负责采集、分析试样,每年大约有 1 500 个试样送至日本分析中心,进行⁹⁰Sr、¹³⁷Cs 的放射化学分析,分析结果汇集于 RADIOACTIVITY SURVEY DATA in Japan^[25]。此外,由放射线医学综合研究所、防卫厅技术研究本部、气象厅、气象研究所、农业环境技术研究所、水产综合研究中心及海上保安厅水路部等部门对放射性核素的分布和迁移转化行为进行研究。

除上述调查研究外,日本还对原子能设施周边的环境放射性进行常规监视调查,并对基础数据进行登录。至 2002 年 3 月底,登录数据已达 209 万个。这些环境放射性基础数据对掌握日本的环境状况,以及与人们生活相关的食品等的放射性和放射能量水平起到了重要作用。

表 2 日本的放射性调查体制、调查项目及核素种类

项目	承担单位	核素种类
大气	环境省	大气粉尘及沉降物 Ge^b 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs
	气象厅、气象研究所	大气粉尘及沉降物 Ge^a 、 Ge^b 、 ^{90}Sr
	防卫厅技术研究本部	高空粉尘 Ge^a 、 Ge^b 、 ^{90}Sr
	放射线医学综合研究所	大气粉尘 Ge^b 、 ^{90}Sr 、大气 Rn 、雨水 3H
	47 个都道府县	大气粉尘及沉降物 Ge^b
陆地	环境省	土壤 Ge^b 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs
	农业环境技术研究所	土壤及农作物 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs
	放射线医学综合研究所	河水 3H
	47 个都道府县	土壤及地表水 Ge^b 等
	日本分析中心	土壤 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、地表水 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs
海洋	海上保安厅水路部	海水及海底质 ^{60}Co 、 ^{90}Sr 、 ^{106}Ru 、 ^{144}Cs 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu
	气象厅、气象研究所	海水 Ge^a 、 Ge^b
	水产综合研究中心	海洋生物及底质 Ge^b 、 ^{90}Sr 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu
	放射线医学综合研究所	海水及海底质 ^{99}Tc 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu
	47 个都道府县	海水及海底质 Ge^b 等
	日本分析中心	海水及海底质 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs
食品	农业环境技术研究所	谷物 ^{90}Sr 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu
	农业技术研究机构	家畜骨 ^{90}Sr 、牛奶 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs
	放射线医学综合研究所	日常食品 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、葡萄酒 ^{14}C
	47 个都道府县	上水、食品及日常食品 ^{90}Sr 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、流通食品 Ge^b 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu
人体	放射线医学综合研究所	人体组织 ^{90}Sr 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu

α 为总 β 测定, b 为 γ 线谱仪测量。

4.2 上水中 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 的质量浓度调查

4.2.1 调查内容

上水(如饮用水源水、蛇口水等)中所含的放射性核素在饮用进入人体后, γ 射线成为内暴露射线源, 日本 47 个都道府县主要使用 Ge 半导体检测器测量 γ 射线强度^[26, 27]。 γ 线谱仪的 Ge 半导体检测器具有良好的能量分辨率, 可同时分析多种放射 γ 射线的核素。日本分析中心使用放射化学分析法测定上水中的 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs ^[28, 29]。 ^{90}Sr 是碱土金属元素, 被摄入体内后对生物体的作用与同族元素 Ca 大致相同, 有在骨骼中积蓄的倾向; ^{137}Cs 是碱金属元素, 其作用与同族元素 K 大致相同, 有向全身扩散的趋势。由于 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 与人体内的必须常量元素 Ca 、 K 作用行为相似, 所以摄入后这些元素对人体的影响评价极为重要。 ^{90}Sr 不放射 γ 射线, 是 γ 线谱仪不能测定的核素, 必须用放射化学分析法测定。日本 47 个都道府县 1994 年测定了 125 个试样, 日本分析中心测定了 111 个上水试样中的放射性核素。

4.2.2 调查结果

1963 年—1999 年期间上水中 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的调

查结果见表 3、表 4。以超过放射性强度测量误差(计数误差)3 倍的值作为测量值, 计数误差 3 倍以下的值作为检出下限值。表 3 是 ^{90}Sr 质量浓度的各项检测值统计, 表 4 中 ^{137}Cs 质量浓度的各项检测值、算术均值是剔除检出下限值之后的计算结果, 近年来测定值低于检测限值的出现频次增加。由于核素种类不同, 算术均值与真值相比较有向偏高方向的趋势。表 5 列出了上水中 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 的比值。

表 3 上水中 ^{90}Sr 质量浓度的历年变化

时间	最大值	最小值	平均值	检出数	试样数
/年	$/(mBq \cdot L^{-1})$	$/(mBq \cdot L^{-1})$	$/(mBq \cdot L^{-1})$	/个	/个
1963—1964	60	0.19	16	221	225
1965—1969	46	0.37	10	523	526
1970—1974	33	0.37	6.3	438	461
1975—1979	20	0.15	4.9	395	413
1980—1984	15	0.26	3.7	421	434
1985—1989	8.1	0.15	2.6	461	470
1990—1994	5.6	0.24	2.0	550	570
1995—1999	5.3	0.17	1.7	537	555

表 4 上水中¹³⁷Cs 质量浓度的历年变化

时间 / 年	最大值 / (mBq·L ⁻¹)	最小值 / (mBq·L ⁻¹)	平均值 / (mBq·L ⁻¹)	检出数 / 个	试样数 / 个
1963—1964	235	0.19	7.2	217	225
1965—1969	138	0.37	3.9	410	526
1970—1974	12	0.37	2.2	206	461
1975—1979	4.9	0.37	0.60	243	413
1980—1984	1.6	0.37	0.42	156	434
1985—1989	7.0	0.30	0.80	182	470
1990—1994	2.7	0.15	0.43	31	569
1995—1999	0.56	0.16	0.27	23	555

表 5 上水中¹³⁷Cs/⁹⁰Sr 的历年变化

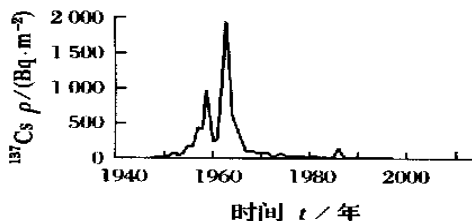
时间 / 年	最大值	最小值	平均值	试样数 / 个
1963—1964	12	0.018	0.79	213
1965—1969	18	0.030	0.54	408
1970—1974	8	0.037	0.45	203
1975—1979	2.5	0.018	0.18	239
1980—1984	1.0	0.026	0.13	155
1985—1989	4.2	0.056	0.34	182
1990—1994	1.3	0.050	0.28	31
1995—1999	0.35	0.057	0.19	23

从上表可知,上水中⁹⁰Sr和¹³⁷Cs的质量浓度在20世纪60年代出现峰值,以后逐年降低。比较2种核素的平均值可知,⁹⁰Sr的质量浓度从1963年—1964年的16 mBq·L⁻¹降至1995年—1999年的1.7 mBq·L⁻¹,¹³⁷Cs的质量浓度从7.2 mBq·L⁻¹降至0.27 mBq·L⁻¹。1986年¹³⁷Cs的质量浓度较高是受切尔诺贝利核泄露事故的影响。

上水中¹³⁷Cs/⁹⁰Sr的平均值在0.13~0.79之间,该值与核试验中2种核素的比值1.5相比明显偏低^[30],这是由于在从沉降物向上水迁移的过程中,¹³⁷Cs和⁹⁰Sr的迁移率不同,从而发生了一系列变化。在大气圈中进行核试验及切尔诺贝利核泄漏事故等不可预测的放射性核素污染,一般沉降至地表被土壤吸附,再经降水淋溶后迁移至河流等地表水系,最终部分进入上水。一般Cs很容易被土壤吸附而成为难于向水系迁移的形态^[31]。通常使用土壤/土壤溶液间的分配系数表达土壤对放射性核素的吸附性能,Cs为1850,而Sr仅为几十至约500^[31]。该分配系数与土壤有机质含量及粘土矿物组成密切相关^[32]。不论土壤质地如何,Sr和Cs在土壤环境中的迁移行为相差很大。

5 海洋中的放射性核素

由于美国和前苏联在1960年—1962年期间多次进行核试验,使大量人工核素沉降于陆地或海洋(见图5)。从半衰期和危害性来看,人工核素中¹³⁷Cs、⁹⁰Sr、²³⁹Pu、²⁴⁰Pu最重要,此外,还有⁶⁰Co、¹¹⁰Ag、⁹⁹Tc、³H、¹⁴C等。一般认为海水中的放射性核素以人工核素为主^[33]。

图 5 日本气象研究所(MRI)观测的¹³⁷Cs 沉降量

¹³⁷Cs和⁹⁰Sr都是核分裂反应生成的核素,在远海中主要以海水溶解形态存在。¹³⁷Cs易受粘土矿物吸附,在海岸沉积物中容易累积,测定沉积物中¹³⁷Cs的垂直分布可研究沉积物的历年变化,还可从沉积层的厚度推测出沉降堆积速度。在该项研究中还应充分考虑生物作用的影响。

²³⁹Pu、²⁴⁰Pu与¹³⁷Cs、⁹⁰Sr不同,容易与海洋生物产生的颗粒态物质相结合。与生物粒子结合的²³⁹Pu、²⁴⁰Pu随着沉降、分解过程向深海迁移,该过程在海洋化学中被称为生物地球化学过程。

5.1 海洋放射性核素的测定

核试验释放到环境中的核素种类较多,测定方法也较多。其中¹³⁷Cs放射出 γ 线和 β 线后成为稳定的核素¹³⁷Ba,早期测定海水中¹³⁷Cs的质量浓度时,采用化学分离后测定 β 射线的方法。随着Ge半导体检测器的开发和应用,海水中的¹³⁷Cs可经吸附剂浓缩后用 γ 线谱仪测定,¹³⁷Cs的浓缩主要使用钼酸铵法。

目前放射性测定技术发展较快。 γ 线测定效果比 β 线测定效果差,而Ge单晶的研制成功使 γ 线测定可达到 β 线测定的效果。 γ 线测定中由于背景影响较大,导致灵敏度降低,检测限受到影响。因此,如何降低背景是目前放射性监测的重要研究课题。小村^[34]报道了测定深层水中的核素并降低背景影响的方法,该方法可测定太(下转第23页)

40 m³/s 时,京杭大运河及里运河污水(主要指里运河)对淮安市区北京路地面水厂、淮阴区地面水厂两取水口的水质产生一定的影响。2002 年 11 月,江苏省水利厅组织省防指、省供水局、淮阴二站、淮宿水文水资源勘测局等多家单位对淮阴二站运行情况进行水质控制试验研究。经过长达十多天的连续监测,经分析,当二站运行初期,采用小流量抽水(流量不超过 40 m³/s),同时加大二河来水流量,不会对北京路水厂取水口水质产生太大影响。当二站运行一段时间后,京杭大运河及里运河水体产生循环,大量的江水补充上来,极大地改善了京杭大运河及里运河水体的水质。此时北京路水厂取水口水质好转,继而再加大淮阴二站翻水流量,同时减小二河来水流量,虽对北京路水厂取水口水质产生一定的影响,但随着抽水时间的延续、江水的补充,取水口水质逐渐好转,满足了取水口水质的要求。

3 水源地保护对策

(1) 加强信息沟通。建立由淮安市环保局牵头,市水利局、自来水公司参加的水情信息网络体系,随时相互通报水质监测情况,分析原因,研究对策。

(2) 加大淮河沿线污染源的治理力度,制止淮河

上游向下游及洪泽湖排放污水。

(3) 加强水质监测。市水利局应在淮河上游省际断面设一水质监测站,一旦发现水污染,立即通知下游早作准备;市环保局应在城南地面水厂取水口设一水质监测站,一旦发现水污染,要立即采取措施,将三河闸打开放水,让污水迅速通过,减少污水在淮安市境内滞留时间,把污染降到最低程度。

(4) 加大净化处理力度。市自来水公司要改善自来水净化处理技术,降低出厂水耗氧量等指标值,为城区居民提供优质自来水。

(5) 改善城市供水模式。改变分片供水的状况,各水厂实行调控、统筹供水:江水北调二站运行初期,采取以城南地面水厂供水为主,其他水厂供水为辅的模式,进行互相补充,确保城区供水。

(6) 采用清洁生产技术,减少排污,彻底改善京杭大运河淮安市区段及里运河水质,以减少因南水北调淮阴二站翻水对城区饮用水取水口水质的影响。

[参考文献]

- [1] 袁海勤,平新华,姚杏明. 浅谈洪泽湖的水环境管理[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(1): 26-27.
- [2] 刘 臣,王淑文. 水环境质量评价三种方法应用浅析[J]. 东北水利水电, 2001, 6: 44-46.

(上接第 14 页)

平洋 1 000 m 深层海水,取样 10 L 以下可定量检测¹³⁷Cs的质量浓度。作为化学示踪物质的¹³⁷Cs比氟里昂(CFC)和³H-³He的GC-MS测定效果更佳。

⁹⁰Sr仅放射β射线,如果不浓缩和化学分离(用发烟硝酸法分离Ca、Sr),则不能直接测定。尤其是海水中含有大量Ca²⁺,至今尚无简便、快捷的分离方法体系,且一般需使用100 L以上的海水试样。海水中Pu的主要同位素放射出α线后产生衰变,在用放射线测定仪测量时需化学分离和净化,如在8 mol/L HNO₃溶液中用阴离子交换树脂分离净化等。Pu的主要同位素是²³⁹Pu,半衰期为2.411 × 10⁴ a,²⁴⁰Pu的半衰期是6 563 a,能放射出相同能量的α线,因此测量结果常以两者之和表示。一般海水中Pu的质量浓度是¹³⁷Cs和⁹⁰Sr的1/100,在测定中需使用100 L~500 L水样,还需经氢氧化铁共沉淀分离。Pu电荷比较复杂,价态从+3价到+6价,其化学形态的复杂性给测定带来困难。最近使用ICP-MS测定Pu,仅用约10 L海水便可准确定量^[35],然而浓缩和前处理

过程仍需进一步改进。随着ICP-MS的普及,其他核素如⁹⁹Tc等也能快速测定。

5.2 海洋的放射性核素污染

大气圈中的核试验及核设施泄漏事故造成了海洋的放射性核素污染。目前世界上受核素污染最严重的海域是欧洲海域,20世纪90年代巴尔特海的¹³⁷Cs达约70 Bq·m⁻³,爱尔兰海和黑海的放射性核素浓度也很高,爱尔兰海的⁹⁰Sr最高达到了约50 Bq·m⁻³,Pu比其他海域高约10倍。此外,北大西洋及巴伦支海的放射性核素浓度也很高。巴尔特海水中¹³⁷Cs的质量浓度在世界海域中最高,主要是由于切尔诺贝利核泄漏事故扩散到大气中的核素沉降于海域。爱尔兰海是由20世纪70年代英国核燃料处理工厂排放的放射性废弃物造成的污染^[36]。日本近海的放射性核素浓度较低,¹³⁷Cs约为2 Bq·m⁻³。与周边海域相比,日本海的放射性核素浓度稍高。

(未完待续)

本栏目责任编辑 姚朝英