

· 调查与评价 ·

太湖流域稀土企业放射性废水污染调查

范磊

(江苏省辐射环境监测管理站, 江苏 南京 210019)

摘要: 为治理太湖流域稀土加工过程中产生的放射性废水环境污染, 对比分析了太湖流域 2 家典型稀土企业 2005 年—2009 年的废水和底泥的总 α 、总 β 和 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K , 评价放射性污染对环境的影响程度, 为消除放射性废水环境污染危害提供客观依据和方法建议。

关键词: 稀土; 放射性废水; 太湖流域

中图分类号: X837 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)01-0034-05

Investigation on Pollution of Radioactive Wastewater Discharged by Rare Earth Enterprises in Taihu Lake Area

FAN Lei

(Jiangsu Provincial Radiation Environment Monitoring and Management Center, Nanjing, Jiangsu 210019, China)

Abstract To deal with radioactive wastewater produced by rare earths refining process, the monitoring data of total α , total β , ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra and ^{40}K in wastewater and sediment caused by two enterprises in Taihu Lake area were compared from 2005 to 2009. The results was used to provide objective evidence for estimating radioactive danger and to make suggestion for eliminating the environmental pollution by the radioactive wastewater.

Key words Rare earths; Radioactive wastewater; Taihu Lake area

稀土在现代生产中占据重要地位, 天然稀土矿常与放射性元素铀、钍共生或伴生, 在加工过程中会对环境造成放射性污染。太湖流域是我国稀土矿开发利用企业的集中地, 探讨其放射性污染十分必要。

1 稀土企业的基本情况

从 20 世纪 80 年代开始, 太湖流域稀土矿开发利用企业开始生产, 现有工厂 11 家, 每年分离各类稀土约 5 万 t, 向环境排放的放射性废物主要为废渣、废水, 污染河道的底泥。

太湖流域水系发达, 放射性废水扩散极强, 影响范围广。调查选取具有典型代表性的稀土企业 A 厂和 B 厂, 分析 2005 年—2009 年排放的放射性废水和河道中底泥放射性污染状况。

2 调查方法

2.1 监测布点和采样方法

为了解放射性污染在水中扩散现状, 布点监测废水和底泥^[1]。

废水监测在处理设施前及排放口各设一个采样点; 排水河流排放口的上游 50 m 为对照断面, 设一个采样点; 排放口下游 100 m 处为控制断面, 设 1 个采样点; 在排放口下游 1 000 m 处为消减断面, 设 1 个采样点。

底泥监测在对照断面、控制断面和消减断面各设 1 个采样点。

采样方法按照文献 [2] 执行。

收稿日期: 2010-11-03 修订日期: 2010-12-08

作者简介: 范磊 (1982-), 男, 江苏南京人, 工程师, 硕士, 从事辐射环境监测与管理工。

2.2 分析项目及采用的标准

水样和底泥样进行 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K [3] 分析, 水样还进行总 α 、总 β 分析。样品分析方法及参考文献见表 1, 采用的评价标准见表 2。

表 1 样品分析方法

Table 1 Sample analysis methods

样品名称	分析方法	文献
水样	《水中总 α 放射性浓度的测定 厚源法》	[4]
	《水中总 β 放射性测定 蒸发法》	[5]
	《水中钍的分析方法》	[6]
	《水中钾 - 40 的分析方法 (火焰光度法)》	[7]
	《水中镭 - 226 的分析测定》	[8]
底泥样	《水中微量铀分析方法 (液体激光荧光法)》	[9]
	《用半导体 γ 谱仪分析低比活度 γ 放射性样品的标准方法》	[10]
	《土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法》	[11]

表 2 评价依据 [12]

Table 2 Evaluation standards

项目	评价值	依据
水样活度浓度 /(Bq·L ⁻¹)	总 α	1 《污水综合排放标准》
	总 β	10 (GB 8978-1996)
	总 α	0.5 《生活饮用水卫生标准》
	总 β	1 (GB 5749-2006)
α (底泥样) /(Bq·kg ⁻¹)	^{232}Th	0.000 045~0.003 2 《中国环境天然放射性水平: 江苏省水体中天然放射性核素浓度调查研究》(国家环境保护局, 1995年 8月)
	^{40}K	0.013~0.25
	^{226}Ra	0.002~0.02
	^{238}U	0.001 4~0.037
	^{232}Th	17.9~67.9 《中国环境天然放射性水平: 江苏省土壤中天然放射性核素浓度调查研究》(国家环境保护局, 1995年 8月)
α (底泥样) /(Bq·kg ⁻¹)	^{40}K	302.6~876.2
	^{226}Ra	13.1~89.6
	^{238}U	14.1~62.1

2.3 分析仪器

样品分析仪器及性能见表 3。

表 3 监测分析仪器及探测下限 Bq/L

Table 3 Analysis instruments and lower limits Bq/L

项目	仪器	探测下限
总 α 活度浓度	BH 1227 低本底 α 、 β 测量仪	0.01
总 β 活度浓度		0.004 3
水样活度浓度	^{40}K FP 6410 火焰光度计	0.005
	^{226}Ra FD-125X 型氡分析仪	0.002
	^{232}Th 7230G 分光光度计	0.000 21
	^{238}U 激光铀分析仪 W G J- II	0.000 37
α (底泥样) ①	^{232}Th Plus 435 高纯锗谱仪	1.91
	^{40}K (探头编号: 43-TP31779A)	5.59
	^{226}Ra	0.895
	^{238}U	22.8

① 单位为 Bq/kg

2.4 质量保证

现场采样与实验室分析均使用相应的国家标准或行业标准。采样和实验室分析人员持有上岗合格证。监测分析仪器均经计量部门检定, 并在有效期内使用, 使用前经过校准或检验, 确保监测分析结果的可靠性。

3 结果与分析 [13]

通过对比 5 年 A 厂和 B 厂两家处理前、处理后及排放河流中 3 个断面水样检测结果, 总 α 、总 β 上升或者下降的变化趋势基本保持一致; 随着工艺的改进, 放射性废水经过处理后总 α 水平稳定在 0.1 Bq/L、总 β 稳定水平在 0.2 Bq/L。

排放河流控制断面及消减断面水样的总 α 、总 β 的变化趋势受到对照断面和处理后两个因素的共同影响, 对照断面为主要影响; 当处理后结果出现极值后, 由于废渣等放射性废物的排放, 将影响其后 2 年内的控制断面及消减断面的水质。2 家典型稀土企业最近 5 年的水样监测结果见表 4, 排放河流监测结果见表 5。

表 4 A 厂和 B 厂处理前和处理后水样分析结果

Table 4 Results of water sample before and after treatment from A and B enterprises

采样点	年度	项目					
		总 α	总 β	^{238}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K
A 厂 处理前废水	2005	46	40	0.16	0.019	0.71	14
	2006	16	26	0.31	0.015	0.20	0.24
	2007	3.1	3.1	0.20	0.004 9	0.18	0.23
	2008	0.12	0.097	0.017	0.005 5	0.012	0.46
	2009	2.4	0.82	0.096	0.004 4	0.066	0.15
A 厂 处理后废水	2005	0.12	0.51	0.016	0.001 5	0.016	0.077
	2006	0.13	0.49	0.061	0.002 7	0.020	0.16

续表

采样点	年度	项目						
		总 α	总 β	^{238}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K	
B 厂	处理前废水	2007	0.042	0.25	0.018	0.0018	0.010	0.16
		2008	0.047	0.034	0.018	0.00039	0.0093	0.024
		2009	0.12	0.22	0.012	0.0010	0.019	0.16
		2005	0.82	5.7	0.026	0.16	0.11	0.18
		2006	3.3	0.32	1.2	0.021	0.083	0.16
		2007	25	55	—	0.0023	0.44	0.15
		2008	93	120	0.32	0.0041	10	0.10
	处理后废水	2009	86	110	0.28	0.0040	8.6	0.16
		2005	0.052	0.49	0.018	0.036	0.0038	0.022
		2006	0.044	0.13	0.045	0.0015	0.024	0.066
		2007	0.057	0.16	—	0.00069	0.064	0.037
		2008	0.062	0.18	0.011	0.00063	0.067	0.030
		2009	0.097	0.29	0.056	0.0011	0.024	0.058

表 5 排放河流 3 个断面水样分析结果

Bq/L

Table 5 Water sample results of 3 sections from the river

Bq/L

采样点	年度	项目						
		总 α	总 β	^{238}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K	
A 厂	对照断面	2005	—	0.038	0.0041	0.00033	0.0015	0.0013
		2006	—	0.30	0.0047	0.00041	0.0041	0.21
		2007	0.050	0.23	0.0059	0.00021	0.0020	0.16
		2008	0.044	0.23	0.0068	0.00073	0.0020	0.22
		2009	0.070	0.13	0.0088	0.00039	0.0020	0.044
	控制断面	2005	0.0038	0.20	0.0064	0.00052	0.0014	0.066
		2006	0.060	0.22	0.038	0.0013	0.0050	0.18
		2007	0.120	0.35	0.0083	0.00071	0.0020	0.18
		2008	0.032	0.26	0.0075	0.00049	0.0020	0.21
		2009	0.038	0.23	0.0051	0.00050	0.0020	0.062
	消减断面	2005	—	0.17	0.0053	0.00078	0.0016	0.0022
		2006	—	0.24	0.031	0.0011	0.0081	0.23
		2007	0.038	0.21	0.0035	0.00066	0.0020	0.10
		2008	0.023	0.23	0.0010	0.00035	0.0020	0.20
2009		0.087	0.21	0.0081	0.00097	0.0020	0.046	
B 厂	对照断面	2005	0.079	0.26	0.025	0.0078	0.00053	0.18
		2006	0.028	0.84	0.012	0.00036	0.0043	0.21
		2007	0.012	0.41	0.020	0.00069	0.0056	0.26
		2008	0.011	0.15	0.0089	0.0023	—	0.20
		2009	0.064	0.16	0.022	0.0013	—	0.20
	控制断面	2005	0.082	0.30	0.042	0.0089	0.00049	0.18
		2006	0.032	0.54	0.020	0.0015	0.0087	0.21
		2007	0.051	0.60	0.020	0.0012	0.052	0.32
		2008	0.059	0.26	0.028	0.0012	0.053	0.17
		2009	0.087	0.70	0.095	0.0015	0.031	0.21
	消减断面	2005	0.029	0.18	0.025	0.0047	0.0043	0.18
		2006	0.023	0.52	0.018	0.00056	0.013	0.18
		2007	0.019	0.54	0.0029	0.00027	0.016	0.28
		2008	0.026	0.21	0.0033	0.00022	0.021	0.19
2009		0.068	0.53	0.063	0.00055	0.012	0.22	

分别对比 5 年 A 厂和 B 厂放射性废水排放河流中 3 个断面及处理后水样 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 的结果, 控制断面及消减断面的 ^{238}U 、 ^{232}Th 和 ^{226}Ra 变化趋势受处理后的影响; 控制断面及消减断面的 ^{40}K 变化趋势主要受对照断面的影响; 消减断面的 ^{238}U 、 ^{232}Th 和 ^{226}Ra 存在环境累积效应; 消减断面的 ^{40}K 与对照断面基本持平。

2007 年控制断面及消减断面 ^{238}U 、 ^{232}Th 和 ^{226}Ra 均出现了极值, 可能 2007 年采样时太湖流域降雨量偏低, 河流水量小流速低, 排放废水中的物质沉淀所致。A 厂与 B 厂底泥的监测结果对比见表 6。

表 6 断面底泥分析结果 Bq/kg

Table 6 Sediment results of 3 sections from the river

采样点	年度	项目				
		^{238}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K	
A 厂	对照断面	2005	35	53	64	560
		2006	43	70	57	450
		2007	59.0	74.1	57.9	517
		2008	80.1	82.1	54.0	560
		2009	48.7	70.8	67.8	560
	控制断面	2005	50	52	63	560
		2006	58	71	41	460
		2007	38.5	64.8	36.2	609
		2008	85.1	85.5	54.4	561
		2009	57.4	71.3	68.6	580
	消减断面	2005	35	62	70	480
		2006	85	70	54	460
		2007	36.8	73.6	41.3	568
		2008	57.8	89.3	55.7	634
		2009	86.6	79.0	77.3	646
B 厂	对照断面	2005	71	62	47	460
		2006	47	75	48	440
		2007	137	76.4	74.5	641
		2008	40.8	55.2	41.4	484
		2009	54.5	67.1	58.3	422
	控制断面	2005	210	99	72	420
		2006	100	81	55	540
		2007	565	240	75.2	508
		2008	54.8	63.6	38.1	654
		2009	65.5	71.7	58.8	536
	消减断面	2005	89	71	55	500
		2006	88	71	57	490
		2007	157	203	66.1	637
		2008	41.0	61.8	40.9	522
		2009	56.0	70.4	57.5	487

4 结果评价

4.1 排放废水的评价

根据《污水综合排放标准》(GB 8978-1996), 总 α 、总 β 的评价标准分别为 1 Bq/L、10 Bq/L。A 厂和 B 厂处理后废水都符合标准要求。

^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 采用 1995 年 8 月国家环境保护局颁布的《中国环境天然放射性水平: 江苏省水体中天然放射性核素浓度调查研究》中的结果上限作为评价价值。 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 和 ^{40}K 的评价价值分别为 0.037 Bq/L、0.0032 Bq/L、0.02 Bq/L 和 0.25 Bq/L。

A 厂 2006 年的 ^{238}U 和 ^{226}Ra 超过评价价值; B 厂 2005 年的 ^{232}Th 、2006 年的 ^{238}U 和 ^{226}Ra 、2007 年和 2008 年的 ^{226}Ra 、2009 年的 ^{238}U 和 ^{226}Ra 超过评价价值。

4.2 排放河流的评价

根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006), 总 α 、总 β 的评价标准分别为 0.5 Bq/L、1 Bq/L。控制断面和消减断面属于环境水范畴, 其水样总 α 最大值为 0.34 Bq/L、总 β 最大值为 0.7 Bq/L。

^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 同样采用《中国环境天然放射性水平: 江苏省水体中天然放射性核素浓度调查研究》中的结果上限作为评价价值。

A 厂 2006 年控制断面的 ^{238}U 超过评价价值; B 厂 2005 年控制断面的 ^{238}U 、 ^{232}Th 和消减断面的 ^{232}Th 、2007 年控制断面的 ^{226}Ra 、 ^{40}K 和消减断面的 ^{40}K 、2008 年控制断面的 ^{226}Ra 和消减断面的 ^{226}Ra 、2009 年控制断面的 ^{238}U 、 ^{226}Ra 和消减断面的 ^{238}U 超过评价价值。

4.3 底泥的评价

^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 在土壤中也并没有相应标准, 采用《中国环境天然放射性水平: 江苏省土壤中天然放射性核素浓度调查研究》中的结果上限作为评价价值。 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 的评价价值分别为 62.1 Bq/kg、67.9 Bq/kg、89.6 Bq/kg、876.2 Bq/kg。

A 厂 2006 年控制断面的 ^{232}Th 和消减断面的 ^{238}U 和 ^{232}Th 、2007 年消减断面的 ^{232}Th 、2008 年控制断面的 ^{238}U 、 ^{232}Th 和消减断面的 ^{232}Th 、2009 年控制断面的 ^{232}Th 和消减断面的 ^{238}U 、 ^{232}Th 超过评价价值; B 厂 2005 年至 2007 年控制断面和消减断面的 ^{238}U 、 ^{232}Th 、2009 年控制断面的 ^{238}U 、 ^{232}Th 和消减断面的 ^{232}Th 超过评价价值。

5 结论与建议

稀土企业排放的放射性废水对环境的影响明显,²³⁸U、²³²Th、²²⁶Ra 3 种核素在环境中存在累积。²³⁸U、²³²Th、²²⁶Ra、⁴⁰K 的测量结果多次超过江苏省天然环境上限。

应加强对稀土加工企业监管, 严格执行法律法规要求。坚决杜绝排放放射性废渣造成的水域放射性污染。开展含放射性污染物底泥综合利用研究, 对其进行集中处理, 防止二次污染。

[参考文献]

[1] 任炳湘, 沈耀锐, 徐玲琦. 稀土加工行业放射性污染危害及监测 [J]. 环境监测管理与技术, 1991, 3(3): 30-33

[2] 国家环境保护总局. HJ/T 61-2001 辐射环境监测技术规范 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001.

[3] 王昆山. 稀土生产中的放射性污染及评价 [J]. 工业安全与防尘, 1997, 7(5): 28-30

[4] 国家环境保护总局. EJ/T 1075-1998 水中总 α 放射性浓度的测定 厚源法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998

[5] 国家环境保护局. EJ/T 900-1994 水中总 β 放射性测定 蒸

发法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994.

[6] 国家质量监督检验检疫总局. GB 11224-1989 水中钽的分析方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.

[7] 国家质量监督检验检疫总局. GB 11338-1989 水中钾-40 的分析方法 (火焰光度法) [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.

[8] 国家质量监督检验检疫总局. GB 11214-1989 水中镭-226 的分析测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989

[9] 国家质量监督检验检疫总局. GB 6768-1986 水中微量铀分析方法 (液体激光荧光法) [S]. 北京: 中国标准出版社, 1986.

[10] 国家质量监督检验检疫总局. GB 11713-1989 用半导体 γ 谱仪分析低比活度 γ 放射性样品的标准方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.

[11] 国家质量监督检验检疫总局. GB 11743-1989 土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.

[12] 赵福祥, 张伯明, 吴小平. 江苏省稀土矿开发利用中的环境放射性污染初步调查 [J]. 辐射防护通讯, 2006, 26(3): 29-33

[13] 陈守建. 测量不确定度及其估算 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(5): 38-43.

(上接第 30 页)

[4] 尹平河, 赵玲. 海藻生物吸附废水中铅、铜和镉的研究 [J]. 海洋环境科学, 2000, 19(3): 12-15

[5] 冯永梅, 王文华. 海带吸附镉离子的研究 [J]. 烟台大学学报, 2003, 42(3): 772-776

[6] 汤坤贤. 龙须菜对富营养化海水的生物修复 [J]. 生态学报, 2005, 25(11): 3044-3050

[7] MAY M J, LEAVER C J. Oxidative stimulation of glutathione synthesis in *Arabidopsis thaliana* suspension cultures [J]. *Plant Physiol* 1993(103): 621-627.

[8] MAY M J, LEAVER C J. *Arabidopsis thaliana* glutamylcysteine synthetase is structurally unrelated to mammalian yeast and *Escherichia coli* homologues [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1995(91): 10059-10063

[9] FOYER C H, HALL W E L L B. The presence of glutathione and glutathione reductase in chloroplasts: a proposed role in ascorbic acid metabolism [J]. *Plants* 1994(133): 21-25

[10] ULLMANN P, GONDET L, POTIER S, et al. Cloning of the *Arabidopsis thaliana* glutathione synthetase (GSH2) by functional complementation of a yeast *gsh2* mutant [J]. *European Journal of Biochemistry*, 1996(236): 662-669

[11] MAY M J, VERNOUX T, LEAVER C J, et al. Glutathione homeostasis in plants: Implications for environmental sensing and plant development [J]. *J Exp Bot* 1998(49): 649-667

[12] WILDIB, LUTZ C. Antioxidant composition of selected high

alpine plant species from different altitudes [J]. *Plant Cell Environ* 1996(19): 138-146

[13] KIDGSTON-SMITH A H, HARBINSON J, FOYER C H. Acclimation of glutathione synthetase by buthionine sulfoximine [J]. *J Biol Chem*, 1999(102): 42-51.

[14] PINHERO R G, RAO M V, PALIYATH G, et al. Change in activities of antioxidant enzyme and their relationship to genetic and paclobutrazol induced chilling tolerance of maize seedling [J]. *Plant Physiol* 1997(114): 695-704.

[15] GIBLIN F J. Glutathione: a vital lens antioxidant [J]. *Ocul Pharmacol Ther* 2000(16): 121-135.

[16] DICKON D P. Glutathione mediated detoxification system in plant [J]. *Curr Opin Plant Biol* 1998(1): 258-266

[17] 张军, 束文圣. 植物对重金属镉的耐受机制 [J]. 植物生理与分子生物学报, 2006, 32(1): 1-8

[18] MEISTER A, ANDERSON M E, ANNR. Manipulation of glutathione and amino acid biosynthesis in the chloroplast [J]. *Biochem*, 1983(52): 711-718.

[19] MARRS K A. The function and regulation of glutathione-S-transferase in plant [J]. *Annu Rev Plant Mol Biol* 1996(47): 16-58

[20] LANNELLI A, PIETRINI F, FIORE L, et al. Antioxidant response to cadmium in *Phragmites australis* plants [J]. *Plant Physiol Biochem*, 2002, 40(11): 977-982