

环境中的超铀元素及其迁移

苏州医学院放射化学教研室 强亦忠综述
江苏省卫生防疫站 石玉成审

超铀元素共有16种,即93~107号和109号元素,它们主要是从反应堆或加速器中制得的。虽然自然界也存在超铀元素,但量极微。自1945年以来,由于大规模核试验生成了大量超铀元素,广泛散布在地球上;另一方面,随着核工业特别是核动力的发展,超铀元素被释放到环境中的量不断增加。因此,环境中的超铀元素(主要是Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf)已成为对人类的一种潜在危害,越来越受到人们的关注^[1~7]。

一、环境中超铀元素的来源

1. 核武器试验的沉降物

核试验沉降物是目前环境中超铀元素的最大来源,其具体数量(到1980年为止)如表1所示。

表1 由核试验生成的超铀元素的量

核素	半衰期(年)	主要衰变方式	生成量(pBq)
^{238}Pu	87.7	α	0.33
^{239}Pu	24100	α	7.8
^{240}Pu	6570	α	5.2
^{241}Pu	14.4	β	170
^{242}Pu	376000	α	0.016
^{241}Am	433	α	5.5
$^{242\text{m}}\text{Am}$	152	IT	0.00037
^{244}Cm	18.1	α	0.00026

铀自发核裂变可生成钚,其中产额最高的 ^{239}Pu 仅为铀矿石相对重量的 $4.8 \times 10^{-12} \sim < 1 \times 10^{-14}$ ^[7],而落下灰的钚在全世界的总沉降量竟达4.2吨,其中1.4吨落在试验场附近^[8],其余则广泛分布于地球表面,其沉降量

已大量地被世界各地测定^[1,3,8,9]。核试验生成的钚的相对含量与核武器的种类有关,而环境中落下灰钚的浓度又因核试验地点、气象条件、地理环境、采样点和样品的不同而异。自1945年开始到六十年代,环境中钚的浓度迅猛增加,而后趋于平缓。现在环境中钚的浓度已不再属于低水平测量的范围^[10]。在日本东京,钚的累计沉降量已达44.4MBq/km²^[7]。空气中钚浓度的测定数据在1960年前后还很少,但由于 $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ 之活度比是一个较恒定的值,因此可用 ^{90}Sr 的数据来估算钚的量。在1961~62年核试验高峰期间, $^{239,240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ 平均值为 ~ 0.017 。此值随 ^{90}Sr 的衰减而变化,1971年为 ~ 0.023 ,1980年为 ~ 0.028 ^[8]。地表空气中的钚浓度在六十年代曾达到fCi/m³,以后逐渐减小。现在,一般空气中钚的浓度为aCi/m³^[10]。但由于地表空气中钚的浓度直接受核试验的影响,因此仍可观测到浓度较高的数据^[11]。水圈中钚的浓度一般在 $10^{-13}\text{Ci}/\text{m}^3$,水下沉积物中钚的浓度一般在 $10^{-11}\text{Ci}/\text{kg}$;土壤中钚的浓度一般在 $10^{-12}\text{Ci}/\text{kg}$ ^[8,7,10,12~14]。

核试验所生成的钚,其同位素的比例大致如下: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (原子) ~ 0.18 , $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (原子) ~ 0.014 , $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ (活性) ~ 0.024 ^[8]。前一项变化不大,后两项因衰减而不断减小。 ^{241}Pu 半衰期较短,主要放出 β 射线而变成 ^{241}Am 。因此,了解环境中 ^{241}Pu 的浓度对预测今后 ^{241}Am 的浓度很重要。由核试验释放到环境中的 ^{241}Pu 的活度为 $^{239,240}\text{Pu}$ 的10倍以上。据推算,到1980年止,东京 ^{241}Pu 的累计沉降量约为0.6GBq/

km² 7)。

环境中存在的铈主要是²³⁷Np和²³⁹Np。由铀自发核裂变生成的铈很少,估计铀矿石中²³⁷Np/²³⁸U的最大值为 1.8×10^{-12} ^[15]。核试验可生成²³⁷Np和²³⁹Np,后者半衰期仅2.35天,因此在爆炸初期才能检出。在爆炸后4天,落下灰中的β活性²³⁹Np占3/4。在埃尼威托克试验场,爆炸后48小时内从附近浮游生物中检测出的总β活性,²³⁹Np占~70%^[7]。因此,²³⁹Np可作为核爆信号核素。此外,²³⁹Np衰变生成²³⁹Pu,这一点也应重视。²³⁷Np的生成量仅为²³⁹Np的0.1%左右,其生成量可由²³⁷Np/²³⁹Pu(原子)之比值来进行估算。该比值约为0.7,由此估计²³⁷Np的累计生成量约为3吨^[16]。此外,²⁴¹Am衰变也生成²³⁷Np。由于²³⁷Np半衰期长达 2.14×10^6 年,因此其活度目前虽比²³⁹Pu低得多,但从长远观点来看,必须引起足够重视。

环境中的镅最重要的是²⁴¹Am,它主要来自核试验。²⁴¹Am的年沉降量在东京,1962、63年分别为0.9、1.6MBq/km²;1978年,东京大气浮尘中的²⁴¹Am浓度为16~17μBq/m³,土壤中²⁴¹Am的浓度大致在0.2~0.4mBq/g(干土)范围内,海水中²⁴¹Am的浓度大致在0.4~4μBq/l的范围内,与²³⁹、²⁴⁰Pu的活度比为3~46%^[7]。

环境中的镅已知有²⁴²Cm和²⁴⁴Cm,它们可由²³⁹Pu和²⁴¹Am经多次中子俘获生成。例如, $^{241}\text{Am}(n, \gamma)^{242\text{m}}\text{Am} \xrightarrow{\text{IT}} ^{242}\text{Am} \xrightarrow{\beta} ^{242}\text{Cm}$,因此,可由^{242m}Am的生成量来估计²⁴²Cm的生成量。也可直接测出长期存放的环境样品中²⁴²Cm的量来推算^{242m}Am的量。落下灰中^{242m}Am/²³⁹、²⁴⁰Pu的活度比约为0.003%^[17]。由核试验生成镅的总量与²³⁹Pu的质量比估计仅为 $3.1 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-8}$ ^[6]。

核试验场附近地区超铀元素的污染要比全球性污染严重得多。例如,美国比基尼岛和埃尼威托克岛的环状珊瑚岛上发现钚的污染水平达1Ci/km²,表层土壤中钚浓度达每克几百微居里,污染总量达上万居里^[3]。

2. 核企业的排放物

与核试验相比,目前由核企业排放到环境中的超铀元素还很少。但随着核工业特别是核动力及核技术和和平利用的迅猛发展,排入环境中的超铀元素不断增多,已引起人们的关注。

核燃料在反应堆辐照过程中大量地生成超铀元素,如表2所示^[4]。这些超铀元素随废水

表 2 每吨辐照燃料所含有的超铀元素
(能耗 3.3×10^4 MWd/t)

核 素	轻水堆(冷却90天)		快增殖堆(冷却30天)	
	活度(Ci)	质量(g)	活度(Ci)	质量(g)
²³⁹ Pu	2.79×10^3	163	1.12×10^4	654
²³⁸ Pu	3.30×10^2	(38)	3.53×10^3	57500
²⁴⁰ Pu	4.78×10^2	2190	4.26×10^3	18700
²⁴¹ Pu	1.13×10^5	1170	6.00×10^5	6060
²⁴¹ Am	1.72×10^2	83	1.57×10^3	484
²⁴² Cm	1.93×10^4	~	6.55×10^4	20
²⁴⁴ Cm	2.50×10^3	31	1.24×10^3	15

排放及废物处置可能被释放到环境中,其中比较突出的是后处理厂。例如,从英国温茨凯尔后处理厂排入爱琴海的²³⁸、²³⁹、²⁴⁰Pu和²⁴¹Am在1970~79年的十年间分别达483和436.2TBq^[18],²⁴²Cm和²⁴⁴Cm仅1978年一年就分别达0.55和0.33TBq^[6],造成海水污染。从生长在该厂排水口附近的鱼类特别是海底鱼类及海藻中已测出较高的钚浓度,有的甚至高出日本市售海产品上百倍;鱼内脏中的²⁴¹Am达几到几十mBq/g,肝脏中的²⁴²Cm和²⁴⁴Cm分别达到37~70、7~19μBq/g^[19、20]。不过这种污染情况随着离排放口距离的增加而迅速降低。

²³⁹Np可随反应堆冷却水的排放而污染环境。在汉福特反应堆冷却水排放口下游哥伦比亚河的藻类、海绵和昆虫幼虫中测出的²³⁹Np分别达到110、15和110Bq/g^[15]。

此外,核废物的海洋投弃也是一个潜在的超铀元素污染源。

3. 核事故的污染

核事故会造成局部环境超铀元素的严重污

染^(3,7,8)。1964年4月,美国导航卫星事故使核辅助动力系统(SNAP9A)在返回大气层时将 $\sim 1.5 \times 10^4 \text{Ci}$ 的 ^{238}Pu 释放到大气层中,其中 $\sim 1.2 \times 10^4 \text{Ci}$ 释放在南半球,并以14个月的半减期衰减。 ^{238}Pu 以微粒状氧化物存在,大都被吸附在天然气溶胶上,随之迁移,从而导致世界各地落下灰中 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 活度比的增高。在东京,此比值1966年以前为2.4%,1967年达16.1%,1970年上升到31.3%。目前,在东京, ^{238}Pu 的累计沉降量为 2MBq ⁽⁷⁾。1968年1月,一架载有核武器的美国军用飞机在格陵兰的图勒坠落,造成氧化钚的散逸,使附近10公里左右的海水、底泥、生物污染,成为丹麦环境和生态研究的重要课题。据估计,这次事故将 $1\text{TBq}^{239}\text{Pu}$ 、 $17\text{GBq}^{238}\text{Pu}$ 、 $2\text{TBq}^{241}\text{Pu}$ 、 $0.1\text{TBq}^{241}\text{Am}$ 散逸于海水中⁽²¹⁾。此外,还有一些造成局部地区钚严重污染事故的报道^(3,4)。

二、环境中超铀元素的迁移

1. 大气层中超铀元素的迁移

由核试验生成的超铀元素以浮尘状态在大气层中漂浮,在平流层中的平均滞留时间为1~2年,在对流层中的滞留时间为~40天,并缓慢地沉降于地球上。由于大规模的核试验多在北半球,因此北半球的落下灰通常明显高于南半球,北半球中纬度地区高于其它地区,中纬度不同地区也有差别。落下灰中超铀元素的化学形态多为氧化物微粒,被大气中的气溶胶吸附,沉降于地表后被土壤吸附,受风的作用还会引起再悬浮。再悬浮的量与风力、土壤性质和湿度、植被、地理环境等因素有关,这是造成大气中落下灰季节性、区域性变化的重要原因⁽⁷⁾。

由核工厂排入大气的超铀元素,其沉降量还受气象、地理等条件的影响。有人报道了萨凡那河工厂排入大气的 ^{239}Pu 的沉降规律:单位钚排放量在单位面积上的沉降量与离排放点的距离的 $1.34 \sim 1.38$ 次方成反比⁽²²⁾。由核事故及核工厂排放而污染的土壤因再悬浮作用而

使空气中超铀元素的浓度增加。据报道⁽²³⁾,日本茨城县东海村落下灰中 ^{239}Pu 和 ^{241}Am 再悬浮的贡献分别为5.1%和10.3%。对于干燥地带,这一影响尤为明显。此外,人类活动也会引起再悬浮的增加。再悬浮不仅直接影响到人的吸入,也影响到植物表面的附着。实验证明,温室中培植的植物比室外生长的植物对钚的吸收明显减少⁽²⁴⁾。

2. 土壤中超铀元素的迁移

被土壤吸附的超铀元素与土壤的结合相当牢固,基本上都滞留在表层5~10cm内^(3,7)。根据日本东海后处理厂附近未扰动土壤样品的分析,钚和镅的浓度随深度增加呈指数锐减⁽²⁵⁾。土壤中超铀元素的迁移与土壤性质和组分、降水量、灌溉量、耕作情况等因素有关。在年降水量为100~200mm条件下,钚浓度从地表到5cm处下降2个数量级⁽²⁶⁾。年降雨量为1200mm,钚在土壤中的垂直分布介于易脱附的 ^{90}Sr 和不易脱附的 ^{137}Cs 之间。钚在土壤中的向下迁移会使钚的再悬浮减少,然而迁移到植物根区时,可能使植物吸收增加⁽³⁾。但也有作者认为钚在土壤中向下迁移极其缓慢,甚至耕作方法也不会明显改变钚在土壤中的分布,因而也不会明显影响农作物对钚的吸收⁽²⁷⁾。Sheppard等还报道了Am、Cm、Np等超铀元素在粘土和砂质土中的迁移速度,分别为1.2、0.8、26厘米/1000年⁽²⁸⁾,而钚的迁移速度比Am慢。因此,一般情况下可认为超铀元素在土壤中的向下迁移是可以忽略的。但是,土壤中的酸性物质和有机组分对超铀元素的迁移有影响。例如,腐植酸与镅能强烈络合,因此会明显地促进潮湿土壤中镅的迁移⁽²⁹⁾。降雨可能会使地表钚向江河迁移,但由于土壤有很强的吸附作用,因此迁移量很小,估计仅为0.01~0.03%⁽⁷⁾。

土壤中超铀元素向植物的迁移与土壤性质和组分、核素化学状态和粒度,植物种类等因素有关。一般植物对超铀元素的吸收能力 $^{237}\text{Np} > ^{241}\text{Am} \geq ^{244}\text{Cm} > ^{139}\text{Pu}$ ^(16,30),其分布一般为根>叶>谷壳>谷仁。植物对 239

Pu的吸收系数(新鲜植物与干燥土壤的放射性浓度之比)为 $4 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-2}$, 其典型数值为 10^{-4} 数量级^[3], 而镓为 ~ 0.4 , 镉、铜为 ~ 0.002 ^[15]。豆科植物对Pu(V)的吸收比对Pu(IV)快, 但钚在环境中的稳定价态为+4价, 因此被植物吸收的大部分仍为Pu(IV)^[31]。由于粒子表面活性的作用, 核素颗粒的大小对植物吸收也有影响。有些植物对超铀元素有明显的浓集作用, 如地衣, 可作指示生物。瑞典中部采集的地衣中 ^{241}Am 的浓度达 $\sim 1\text{mBq/g}$ (干样)^[32]。

3. 水圈中超铀元素的迁移

沉降于水圈中的超铀元素易被水中悬浮物吸附而随之漂浮, 或被水生生物摄入, 或沉降而蓄积于沉积物之中。因此, 水圈中超铀元素的迁移与水的运动、悬浮物的含量和粒度、水生物、核素的化学状态等因素有关^[33, 34]。

海水中的钚大多与悬浮物相结合(其中90%以上为Pu(IV)), 随悬浮物而沉降。因此, 钚在表层海水中 $^{239, 240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ 活度比($\sim 0.3\%$)比落下灰中的比值(1.7%)小。由于钚易与悬浮物结合, 而江河入海口及近海中存在大量悬浮物, 可有效地捕集钚, 形成钚进入远海的屏障, 因此河水对远海钚的浓度及总量均影响不大。实验表明, Cf^{3+} 能迅速被海水中的悬浮粒子吸附, 其分配系数达 $1.4 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ ^[34]。落下灰钚在沉积物与河水及近海海水中的分配系数可达 $\sim 10^6$ 。而超铀元素从沉积物上脱附的量可以忽略不计。因此, 沉积物可作为污染事件的历史记录。有人曾在距Rocky Flats工厂7km的斯坦德莱湖采集了50Cm的沉积物样芯, 测定 ^{137}Cs 含量来判断样芯各层的年代, 发现1963年钚出现峰值, 这与落下灰沉降量的峰值完全相符。钚的另一个峰值出现在1969年, 这与该厂排放量的最大期望量也相符合。

已发现一些水生生物能有效地富集水中的超铀元素, 其中尤以藻类最突出, 其次是贝壳类和鱼类。藻类摄取钚的能力往往比鱼类高 $10^2 \sim 10^3$ 倍。藻类浓集钚可比水中的浓度高2

个数量级。一般水生生物对超铀元素的浓集 $\text{Cf} > \text{Cm} > \text{Am} > \text{Pu}$ ^[20, 35]。鱼类摄入钚后, 主要蓄积于骨和胃肠道中, 肌肉里很少, 这与钚以颗粒状存在有关。此外, 还发现磷虾类的排泄物中含有比一般生物高1~2个数量级的钚^[12]。一般把深水鱼作为超铀元素的紧要鱼种。

三、环境中超铀元素向人体的转移

环境中超铀元素向人体的转移可经由呼吸道、消化道和皮肤三种途径, 它取决于大气、地表、水域等环境中钚的行为及在食物链中的迁移, 其危害大小则取决于摄入方式和在人体内沉积、排泄等情况。钚的吸入是紧要途径。估计在美国吸入钚的体负荷, 1963年为4pCi, 1971年降至2.5pCi^[3]。

人体消化道对超铀元素的吸收与年龄、核素种类和状态、摄入时的伴生物质等因素有关。总的来说, 吸收率很低, 一般在 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ ^[4], 但镓例外。通常环境中镓以+5价状态存在, 与碱和碱土金属、 UO_2^{2+} 具有亲和性, 因而易于迁移, 其危害性也增加, 被人体摄入后具有化学与辐射双重危害。吸入的镓, 其毒性与其它超铀元素类似; 经口摄入的镓, 由于胃肠道吸收比其它超铀元素高 $10^2 \sim 10^3$ 倍, 因此危险性也大^[35]。

测定纽约市食品中 $^{239, 240}\text{Pu}$ 的浓度, 估计由消化道进入人体的摄入量为1.6pCi/人·年, 其中谷类占35%, 蔬菜、水果和肉类分别占20%^[3]。若取消化道的吸收率为 3×10^{-5} , 则可推算体负荷为 $5 \times 10^{-5}\text{pCi/年}$, 远远低于吸入钚的量。饮食习惯不同, 摄入量也有所不同。日本人由食品摄入的钚量比美国人明显增加; 常食地衣和驯鹿的人群, 钚的摄入量也明显增加。现将人体组织中钚浓度的一些数据列于表3^[4]。

此外, 由于落下灰地理分布的不均匀性以及发生局部污染的可能性, 也必然会引起人体摄入超铀元素量的差别。

总之, 目前超铀元素释入环境的量还不

表 3 人体组织中²³⁹、²⁴⁰Pu的浓度
(pCi/kg组织)

地区	死亡年代	肺	肝脏	性腺	肾	骨
美国	1959~76	0.19	0.71	0.14	0.05	0.29
日本	1963~73	1.18	0.81	3.4	0.58	2.66
芬兰南部	1976~77	0.03	0.34			0.04

多,被人体结合的量更少,因此对人的危害很小。但是,随着核能的迅速发展,作为一种潜在危害以及由核事故所造成的局部污染的现实危害,必须给予高度重视和认真加以研究。

参 考 文 献

1. Moghissi AA, IAEA publication ST/PUB/410 P300, 1976.
2. UNSCEAR Report 1977.
3. Harley JH, J Radiat Res 21:83, 1980.
4. 河村日佐男等, 日本原子力学会誌 22:519, 1980.
5. Smitt H, Radiol Prot Bull 44:11, 1982.
6. UNSCEAR Report 1982.
7. 岡林弘之, 日本原子力学会誌 25:776, 1983.
8. 阪上正信, Radioisotopes 27:411, 1978.
9. Aarkrog A et al, RISOE-R-469, 1982.
10. 山越和雄, 低レベル放射線計測, 共立出版, P194, 1980.
11. 大和爱司, Radioisotopes 30:104, 1981.
12. 李培泉等, 海洋放射性及其污染 科学出版社, P75, 1983.
13. Simpson HJ et al, Science 207:1071, 1980.
14. Ghafourian Het al, Radiochem Radioanal

- Lett 53, 121, 1982.
15. Thompson RC, Radiat Res 90:1, 1982.
 16. Efurud DW et al, LA-9585-MS 1982.
 17. Holm E et al, Nature 273:289, 1978.
 18. Day IP et al, Nature 292:43, 1981.
 19. Pentreath RJ et al, IAEA publication STI/PUB/522, vol.2, P227, 1979.
 20. Pentreath RJ et al, Nature 262:814, 1976.
 21. Aarkrog A et al, Health Phys 46:29, 1984.
 22. Horton JH, DP-1585, 1982.
 23. Yamato A, Radioisotopes 31:235, 1982.
 24. Hakonson TE et al, Health phys 40:63, 1981.
 25. Yamato A et al, Environ Migr Long Lived Radionuclides, P489, IAEA, 1982.
 26. Essington EH, IAEA publication STI/PUB/410, P157, 1976.
 27. Horton JC, Health Phys 38:697, 1980.
 28. Sheppard JC et al, DOE-EV-73012, 1981.
 29. Sheppard JC et al, DOE-EV-73012-2, 1982.
 30. Schreckhise RG et al, Health Phys 38:817, 1980.
 31. Delaney MS et al, Health Phys 34:494, 1979.
 32. Holm E et al, Radiat Envir Biophys 15:261, 1978.
 33. Livingston HD et al, Nature 303:228, 1983.
 34. Aston SR et al, Health Phys 44:359, 1983.
 35. Bittel R, Radioprotection 17:217, 1982.

急性放射病出血综合征的发病机理及其治疗作用

Vogler H: Zeitschrift für Militärmedizin 24(3):103~107, 1983 (德文)

在核战争中,约60%卫生减员是由核武器引起的。估计核武器引起的伤员30~40%患急性放射病。使用中子武器可使放射损伤的伤员增加到55~70%。

在军事医学中,急性放射病表现,即出血形式是最为重要的,治疗也有相应的效果。必须估计到,70~80%的伤员形成出血综合征。