

(三)

三氯乙醛污染环境,危害农业生产的故事,近十多年来在我国不断发现,七十年代初期,就曾发生过三氯乙醛污染灌溉水源而造成北京、天津、郑州、西安、淄博等地区大面积小麦受害的事故。仅1974年天津蓟运河地区一次受害面积就达6万余亩,损失粮食成千万斤。七十年代中期,不少地方磷肥厂因正品硫酸供应不足,而采用含有三氯乙醛的废硫酸作原料,造成三氯乙醛污染肥料,使浙江、江苏、山东、辽宁、河北等地区不断发生大面积作物受害事件。如1979年11月,江苏泰县等地施用这种受污染的土磷肥后,使6千余亩小麦受害,损失粮食数百万斤。这类污染事件在我国具有一定的普遍性,对农业生产的威胁很大,因此应该引起有关部门高度重视。

利用“三废”、变“废”为“宝”这个方针无疑是正确的,但必须讲究科学,防止盲目性。

含有三氯乙醛的废水和废酸,必须经过处理,使三氯乙醛含量降低至允许的水平后,才能排放或利用。用废酸制造土磷肥时,必须严格检测原料与成品中三氯乙醛等有害物质的含量。对任意排放污水或出售含有过量三氯乙醛的废酸及其肥料制品的单位,必须依照国家环境保护法,予以追究责任。

对三氯乙醛这类污染物的性质,污染过程的实质,作物的受害症状及防治措施等,国内已进行了许多研究,取得不少成果。希望主管部门组织力量,广为宣传,并采取有效措施,避免这类事故的继续发生。

参 考 文 献

- [1] 徐瑞薇、钱文恒等,土壤学报,17(3),217—227(1980).
- [2] 徐瑞薇,环境保护,3,31(1980).
- [3] 《环境污染分析方法》编辑组编,环境污染分析方法,第273页,科学出版社,1980年.
- [4] 坂村徹 等著 廉源译,植物生理学,下册,第167页,科学出版社,1963年.

煤 对 环 境 的 放 射 性 污 染

叶崇开 黎旺生 钱位成 周文琴 刘晓松

(江西省工业卫生研究所)

由于燃煤引起的环境污染问题是严重的。现在,对于煤三废引起的化学性、物理性毒害已有了较多的认识。但是放射性污染对环境带来的毒害,还没有引起人们的广泛关切。目前对煤引起环境放射性污染的有关资料不多,报道亦甚少^[1,2,3]。本文从测定煤的放射性含量入手,结合对开采和燃煤单位的现场调查,说明煤对环境放射性污染的情况。

一、煤中放射性物质含量测定

材料来源:原煤样品采自有近百年开采

历史的江西萍乡煤矿的安源煤、巨源煤、青山煤和江西另一较大煤田的丰城煤、新华煤。原煤样品由各煤矿生产检验部门按本文参考资料[4]的方法采集提供。再按[1]的方法除去外在水分,制得符合标准的干燥原煤备用。

放射性物质含量测定方法:取标准干燥原煤制得煤灰。取煤灰0.5克经放化分离提纯得样品制成氟化钠珠球,用荧光法测定铀含量;取煤灰2克经放化分离提纯用钍钍分析仪测氦法测定²²⁶镭含量。结果见表1。

从表1的结果看出,江西五大煤矿原煤

表 1 江西五大煤矿原煤放射性物质含量

样品名称	铀含量 ($n \times 10^{-6}$ 克/克煤)	^{226}Ra 含量 ($n \times 10^{-12}$ 居里/克煤)
安源煤	1.26 ± 0.16	1.38 ± 0.09
巨源煤	4.40 ± 0.35	0.89 ± 0.08
青山煤	2.03 ± 0.52	1.15 ± 0.06
丰城煤	3.43 ± 0.70	0.90 ± 0.03
新华煤	0.89 ± 0.03	0.28 ± 0.04
平均	2.40 ± 0.66	0.92 ± 0.18

中铀 ^{226}Ra 含量各略有不同, 铀含量为 $0.89—4.40 \times 10^{-6}$ 克/克煤, 平均水平为

$$2.40 \pm 0.66 \times 10^{-6} \text{ 克/克煤};$$

^{226}Ra 含量为 $0.28—1.38 \times 10^{-12}$ 居里/克煤, 平均水平为 $0.92 \pm 0.18 \times 10^{-12}$ 居里/克煤。五种原煤之间的铀 ^{226}Ra 含量相差不超过一个数量级。与美英报道的煤中铀 ^{226}Ra 含量大致相近, 美国伊利诺斯煤中铀含量为

$$1.5 \pm 0.93 \times 10^{-6} \text{ 克/克煤},$$

美国西部煤中铀含量为

$$1.2 \pm 0.65 \times 10^{-6} \text{ 克/克煤},$$

北美阿巴拉契亚煤中铀含量为

$$1.5 \pm 0.73 \times 10^{-6} \text{ 克/克煤}^{[5]};$$

英国布列颠煤中铀含量为

$$0.05 \sim 0.3 \times 10^{-12} \text{ 居里/克煤}^{[6]}.$$

煤中放射性物质含量视其参与成煤过程的原始物质和被埋藏的地层之间放射性元素相互渗透沉积的复杂过程而异。由于生成煤的原始植物不同, 植物死亡腐烂沉积处在的环境条件不同, 地层地下水流动变迁不同, 经过复杂的物理、化学、地质的演变, 因而煤的放射性物质含量也就各有所不同。有些煤矿与天然铀矿伴生含铀量很高, 甚至可达到当铀矿开采的品位; 有的煤燃烧后剩下的煤灰渣含铀量也很高。

天然铀以六价状态存在环境中, 它具有两重性, 在酸性条件下, 以铀酰盐类阳离子形式存在, 易溶于水; 在碱性条件下, 以重铀酰阴离子形式存在, 难溶于水。一般说, 凡有天然

铀存在的环境中就有镭存在。有些矿区地下水含镭量较高, 可溶性镭盐 ($\text{Ra}(\text{OH})_2$ 、 RaCl_2 、 RaBr_2 、 $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ 等) 受地下水的浸蚀流失可广泛扩散于自然水中。然而, 煤中铀镭的水溶性如何? 我们作了如下探讨。

在实验室条件下, 取 200 克标准干燥原煤用去离子水在烧杯中浸泡 10 天, 滤取全部浸出液作铀 ^{226}Ra 测定, 结果见表 2。

表 2 江西五大煤矿原煤铀、 ^{226}Ra 镭水浸出率*

样品名称	用煤量 (克)	水浸时间 (天)	浸出液 (pH)	^{226}Ra 浸出率 (%)	铀浸出率 (%)
安源煤	200	10	6.2	0.06	1.0
青山煤	200	10	6.1	0.22	0.2
巨源煤	200	10	5.8	0.12	—
丰城煤	200	10	5.8	0.18	—
新华煤	200	10	5.8	0.30	—

$$* \text{ 浸出率} = \frac{200 \text{ 克原煤水浸全部浸出液的含量}}{200 \text{ 克原煤的含量}} \times 100\%$$

从表 2 看出, 江西五种原煤的水浸出液均呈弱酸性, 均能检出铀、 ^{226}Ra 镭, 检出率达 100% 但浸出率较低。说明煤中铀、镭与天然铀、镭一样, 在酸性条件下有部分铀、镭溶解于水, 这就是原煤对水源放射性污染的重要依据。

我们还作了煤灰中铀、镭可水溶性的测定, 结果见表 3。

表 3 江西五大煤矿原煤煤灰铀、 ^{226}Ra 镭水浸出率

样品名称	用灰量 (克)	水浸时间 (天)	浸出液 (pH)	^{226}Ra 浸出率 (%)	铀浸出率 (%)
安源煤	10	10	6.2	0.5	6.6
青山煤	10	10	6.0	0.6	6.6
巨源煤	10	10	5.8	0.2	—
丰城煤	10	10	5.6	0.3	—
新华煤	10	10	5.8	1.1	—

从表 3 看出, 煤灰浸出液亦呈弱酸性, 其铀、 ^{226}Ra 镭浸出率比原煤浸出率略高, 说明原煤被燃烧除去有机质后剩下的煤灰渣中的铀

盐、镭盐更易被水溶解,故煤灰废水含铀、镭量较高。但是,浸泡的时间不同与其浸出率是否有关?我们作了如下比较,结果见表4。

表4 安源原煤及煤灰浸泡不同时间²²⁶镭浸出率比较

浸泡时间 (天)	原 煤		煤 灰	
	用煤量 (克)	²²⁶ 镭浸出率 (%)	用灰量 (克)	²²⁶ 镭浸出率 (%)
1	200	0.01	10	0.1
5	200	0.06	10	0.2
10	200	0.06	10	0.5
30	200	0.06	10	0.5

从表4看出,原煤及煤灰中镭的浸出率与浸泡时间略有关系,原煤要浸泡3天以上,煤灰要浸泡10天以上,才能达到较大的浸出率。但是浸泡达30天其浸出率也不见提高,这就说明原煤浸泡3—10天,煤灰浸泡10—30天其水溶性镭盐已基本溶解于水。无论浸泡的时间长短都是煤灰的浸出率比原煤的浸出率高将近10倍,这就是煤灰废水对环境水源放射性污染的主要来源。

二、煤对环境水源放射性污染调查

煤对环境水源放射性污染,主要来自烧煤烟囱水幕除尘及水洗炉灰的废水、煤矿坑道水和选煤废水、以及露天煤场受雨水淋洗的渗出水。我们对某烧煤电厂废水及某选煤厂废水作了铀、²²⁶镭含量测定。取废水1升测铀,10升测²²⁶镭。同时取地面水作对照,结果见表5。

表5 某电厂某选煤厂废水铀、²²⁶镭含量

样品名称	pH	铀 含 量 ($n \times 10^{-5}$ 克/升)	²²⁶ 镭含量 ($n \times 10^{-13}$ 居里/升)
某 电 厂 废 水	5.5	7.0 ± 0.70	2.52 ± 0.75
某选煤厂废 水	6.0	1.86 ± 0.15	2.24 ± 0.17
对 照 水	7.0	0.33 ± 0.21	0.17 ± 0.03

从表5的实例调查说明煤灰废水及选煤废水对环境水源能造成放射性污染。某电厂废水含铀量高达 $7.0 \pm 0.70 \times 10^{-6}$ 克/升,比对照水约高20倍;²²⁶镭含量为

$$2.52 \pm 0.75 \times 10^{-13} \text{ 居里/升,}$$

比对照水约高15倍。该厂每日排出废水9600吨,估算每日排入江中铀67.2克,一年则为24.5公斤;²²⁶镭 24.2×10^{-7} 居里,一年则为 8.8×10^{-4} 居里。某选煤厂废水铀含量为

$$1.86 \pm 0.15 \times 10^{-6} \text{ 克/升,}$$

比对照水约高6倍,²²⁶镭含量为

$$2.24 \pm 0.17 \times 10^{-13} \text{ 居里/升,}$$

比对照水约高13倍。该厂每日排出废水300吨,估算每日向当地河流排入铀0.56克,一年则为204克;每日排出²²⁶镭 6.72×10^{-8} 居里,一年则为 2.5×10^{-5} 居里。象上述这两种废水长年累月地排入江河,对水源的放射性污染是不能忽视的。

此外,某电厂贮煤场,在下雨后从煤堆周围凹地取来的酸性(pH4—5)雨水铀含量为 1.06×10^{-5} 克/升,比对照水(0.33×10^{-6} 克/升)约高32倍,²²⁶镭含量为

$$1.46 \pm 0.02 \times 10^{-13} \text{ 居里/升,}$$

比对照水约高一个数量级。

某煤矿区井下水(选煤厂抽取井下水选煤用)铀含量为 $1.20 \pm 0.10 \times 10^{-6}$ 克/升,²²⁶镭含量为 $1.18 \pm 0.3 \times 10^{-13}$ 居里/升,也比对照水的铀、²²⁶镭含量高。

煤对水源放射性污染程度虽未超过国家允许标准(铀0.1毫克/升,²²⁶镭 3×10^{-11} 居里/升)^[8],但是废水长年累月地排入江河,势必引起环境水源水质的恶化与污染日趋严重。

三、煤对大气的放射性污染调查

煤对大气的放射性污染,主要来自烧煤工厂烟囱、选煤厂火力干燥煤的烟气和生活用煤排出的烟尘等。

表 6 某电厂上风侧、下风侧大气中氡子体浓度

采样时间 年、月、日	气 象 条 件					氡子体浓度 (MeV/l)	
	天 气	风 向	风 速 (米/秒)	气 温 (°C)	气 压 (毫米/汞柱)	下风侧 2.5 千米处	上风侧 5 千米处
80.12.23	晴	NNE	3	10	772	460.8	322.8
						320.0	320.0
80.12.24	晴	NNE	1	8	765	736.0	294.4
						876.8	236.8
80.12.25	晴	NNE	2.9	8	767	492.8	326.4
						448.0	294.4
80.12.27	晴	NNE	1.7	8	775	345.6	281.6
						409.6	217.6
平 均						511.2±68.8	286.8±14.3

我们对某电厂烟囱排出的烟尘对周围大气的放射性污染作了调查。具体方法是：在电厂下风侧烟囱地面距离 2500 米处作为污染区的采样点（烟囱高度的地面距离 25—35 倍处的毒气浓度最大^[7]）。在电厂上风侧距离烟囱地面距离 5000 米处作为清洁对照区的采样点，该区位于城郊农村，附近均无烟囱。该区上风侧也无城镇烟气的干扰影响。采样时间掌握在气象条件基本相同的条件下，于每天上午 9—10 时进行，在污染区和对照区选择固定的采样点离地面 1.5 米（即人的呼吸带高度）同时抽取大气样品，作铀、钍的衰变产物氡子体的放射性含量测定，结果见表 6。

从表 6 可看出，某电厂周围大气中氡子体放射性浓度是下风侧污染区高于上风侧对照区，污染区平均浓度为 $511.2 \pm 68.8 \text{ MeV/l}$ ，比对照区（平均为 $286.8 \pm 14.3 \text{ MeV/l}$ ）约高 2 倍。污染区与对照区比较差异非常显著， $p < 0.01$ 。而且污染区的浓度已超过放射防护规定对广大居民区的允许水平 400 MeV/l ^[8]。从表 6 还看出，对照区每次测定都基本稳定在同一水平，即天然本底水平。而污染区则随风速的大小略有变化，每次测定总是高于对照区，这肯定是受电厂煤烟污染所致。因气煤中铀、钍衰变产物在燃烧过程中可呈放射

性气溶胶形式从烟囱排入大气中，可通过呼吸道进入人体。成年人每天大约呼吸二万升空气，在污染区生活的人吸入的氡及氡子体是不少的。目前有人认为与肺癌有关的外界环境因子中，多数人注意到这三种因子，即吸烟、大气污染、粉尘及毒气作业^[9]。而煤烟气对人体呼吸道的毒害那是肯定的。

除了工业用煤对大气的污染外，居民生活烧煤对局部空气的污染也值得注意，分散于千家万户的小炉灶和住宅区的矮烟筒是煤尘污染的重要污染源。据估算，同样一吨煤居民分散使用比工业集中使用产生的烟尘多 1—2 倍，飘尘多 3—4 倍，特别是冬天取暖用煤往往超过工业用煤，大量烟尘弥漫在城市居民区，危害是很大的。我们随机地抽查若干居民住宅，对厨房、卧室空气中氡子体浓度作了测定，同时测定室外空气作对照，结果见表 7。

表 7 居民住宅区空气中氡子体浓度

采样地点	厨 房	卧 室	室 外
氡子体浓度 (MeV/l)	448.8 ± 66.7	383.1 ± 57.3	311.1 ± 22

从表 7 看出，居民住宅氡子体浓度是厨房 > 卧室 > 室外。厨房和个别人家的卧室空

气中氡子体浓度超过了对广大居民区的允许标准水平 (400MeV/l)。造成氡子体浓度高的主要原因是烧煤做饭和住宅建筑设计不合乎通风排毒的卫生要求。

四、煤灰渣对环境放射性污染调查

煤三废中煤灰渣是一项主要的放射性污染源。目前在开展“三废”的综合防治回收利用过程中,对煤灰渣找到了新用途。例如,利用煤灰渣作原料制造煤渣砖、煤渣水泥;含钾、钙、磷、镁高的煤灰渣还可以直接施放农田作肥料用。但是煤灰渣中的放射性物质并没有除掉,仍然随着制成品扩散到环境中。煤灰渣或制成品在水的作用下,都会有一部分放射性物质被溶解出来,水是一种很好的溶剂。煤灰不仅可以污染水,还可以污染大气,因为煤灰中的放射性衰变产物氡气射气可以扩散于大气中。我们对煤灰渣作了铀、 ^{226}Ra 含量测定,结果见表 8。

表 8 江西五大煤矿原煤煤灰渣铀、 ^{226}Ra 含量

样品名称	铀 含 量 ($n \times 10^{-5}$ 克/克灰)	^{226}Ra 含 量 ($n \times 10^{-12}$ 居里/克灰)
安源煤灰	0.22 ± 0.03	2.36 ± 0.16
巨源煤灰	2.73 ± 0.30	5.53 ± 0.11
青山煤灰	0.73 ± 0.06	1.11 ± 0.10
丰城煤灰	1.69 ± 0.12	4.42 ± 0.23
新华煤灰	7.01 ± 0.35	3.04 ± 0.06
平 均	2.48 ± 1.21	3.89 ± 0.55

从表 8 看出,江西五大煤矿原煤煤灰渣铀、 ^{226}Ra 含量各略有不同。五种煤灰渣铀含量平均为 $2.48 \pm 1.21 \times 10^{-5}$ 克/克灰; ^{226}Ra 含量平均为 $3.89 \pm 0.55 \times 10^{-12}$ 居里/克灰。与 Eisenbud, M. et. 报道的美国 Appalachian 煤矿的煤灰 ^{226}Ra 含量 $3.8 \pm 0.4 \times 10^{-12}$ 居里/克灰,十分接近^[10]。

五、结 束 语

煤对环境的放射性污染造成的毒害是多

方面的。就对人体而言,煤中放射性物质通过生物圈作用,从多种途径与人体发生关系。而最有重要生物学意义的煤中放射性物质是铀镭及其衰变产物氡和氡的子体 ^{210}Po 和 ^{210}Pb 。

J. W. Gofman 在“环境中的放射性危害”中指出: 电离辐射几乎能引起人类各种癌症。20 多年的实验研究指出,只要照射能达到敏感细胞,所有器官都能引起癌症^[11]。对于煤的放射性物质污染环境致使人体被摄入这些放射性物质而引起的危害有多大?这是一个非常复杂的问题,是一个小剂量电离辐射对人体的危害问题。这个问题,现在还没有充分的实际资料,能得出明确的结论。

关于电离辐射诱发恶性疾病的危险是否存在阈剂量,人体受照射发生恶性疾病的剂量与效应之间有何关系等问题,说法不一,至今尚无定论。为了辐射防护的目的,国际放射防护委员会采用了如下的假说:在剂量与效应之间存在着线性关系,没有阈值,而且剂量的效应是累积的。因而我们探讨煤对环境的放射性污染,是有极其重要的生物学和卫生学意义的。

参 考 文 献

- [1] Merril Eisenbud: *Environmental Radioactivity*, (2d ed), New York, London, Academic pr., p. 107, 1973.
- [2] 《核工业污染及其防治》编译组编: 核工业及其防治,北京第1版,107页,原子能出版社,1978年。
- [3] 鲍云樵: 科学实验, 1:32, 1980.
- [4] 煤炭科学研究院北京煤炭研究所编著: 煤炭化验手册, 226—249页,煤炭工业出版社 1976年。
- [5] Ronald, J., Young, M. S. J., Ch. E., C. I. H.; NIOSH TECHNICAL REPORT “Potential Health Hazards involved with coal gasification” November 1978 p. 32—34.
- [6] 同 [1] p. 181.
- [7] 张永年: 科学实验, 5: 32, 1980.
- [8] 中华人民共和国国家标准, 放射防护规定 (内部试行), 原子能出版社, 北京 1974年。
- [9] 薛德榕等译: 环境的科学, 第1版, 69页, 科学出版社, 1978年。
- [10] Eisenbud, M. et al., *Science*, No. 3616, 144: 288—289, 1964.
- [11] 王衡文译: 环境与癌, 78页, 上海科学技术情报所出版, 1976年。