

CN9101694

CNIC-00419
(CSNAS-0033)

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

磷肥中的放射性核素及其
在土壤和作物中的积累规律

THE NATURAL RADIONUCLIDES IN PHOSPHATIC
FERTILIZER AND THEIR BEHAVIOUR OF ABSORPTION
AND ACCUMULATION IN SOILS AND CROPS

(In chinese)



原子能出版社

中国核情报中心

China Nuclear Information Centre

磷肥中的放射性核素及其 在土壤和作物中的积累规律

陈景坚 朱永懿 杨俊诚 顾八明

(中国农业科学院原子能应用研究所,北京)

摘 要

获得了我国磷酸盐矿石、磷肥和农田土壤中铀、钍、镭和钾-40活度的系统数据资料。磷肥中的放射性成分及活度随品种的不同而异。以磷矿石为原料的磷肥的放射性成分与磷矿石相同,活度为磷矿石的0.5~0.6倍。以磷酸为原料的复合肥料中,天然铀含量比磷矿石高几倍,而其它放射性核素在磷酸生产过程中被分离出去。土壤中放射性活度随土类不同而异,南方红壤含铀偏高,北方黑土的钾-40含量较高,但均处于正常的本底水平。磷矿石和磷肥的放射性活度一般处于农田土壤自然本底和国家规定防护卫生限制量标准之间。仅有贵州、湖南的个别矿及磷肥的 ^{226}Ra 含量超过国家限制标准。根据我国每年磷肥用量计算出铀、钍、镭随磷肥向农田迁移的速率,并通过田间小区试验,获得了土壤和农作物体内铀、镭的活度与施用的磷肥中天然放射性活度的关系。

THE NATURAL RADIONUCLIDES IN PHOSPHATIC FERTILIZER AND THEIR BEHAVIOUR OF ABSORPTION AND ACCUMULATION IN SOILS AND CROPS

(In chinese)

Chen Jingjian Zhu Yongyi Yang Juncheng Gu Baming

(INSTITUTE FOR APPLICATION OF ATOMIC ENERGY, CAAS, BEIJING)

ABSTRACT

The systematic data about the radioactivity of U, Th, Ra and ^{40}K in phosphate rocks, phosphatic fertilizers and soil are given. The radioactive composition and radioactivity in phosphatic fertilizer vary with different kinds of phosphatic fertilizers. The radioactive compositions in the phosphatic fertilizer made from phosphate rock are same as that in the original phosphate rock, but the radioactivity is only 50~60% of the original. The natural uranium in the compound fertilizer made from phosphoric acid is several times higher than that in the phosphate rock, and the other radionuclides were separated during the process of forming phosphoric acid. In soil, the radioactivity varies with the soil types. The U content is slightly high in the south region with red earth and the ^{40}K is higher in the north region with black earth, but all are in normal level. Usually, the radioactivity of phosphate rock and phosphatic fertilizer is between the natural background of soil and the limitation of radioactive protection, but the radioactivity of ^{226}Ra in some phosphate rocks and phosphatic fertilizers in Guizhou and Hunan is higher than the permitted limitation set by the government.

引言

我国人口众多,又是农业大国,磷肥的辐射剂量当量负担的研究不应被忽视^[1]。在国际上有不少研究报告和综述,指出应考虑限制由此引起的环境和食品辐射的增加^[2],我国是盛产磷矿的大国之一,其放射性水平如何,有必要普查清楚。天然放射性核素在农业生态系统中的转移和农田土壤自然本底,同磷肥辐射评价的研究密切相关。

本项工作通过采样、测量和实验,提供了我国各处主要磷酸盐岩、各类磷肥和 18 种主要农田土壤的原生放射性核素活度及其在农业生态系统中转移的系统数据和资料。

1 磷矿石、磷肥和农田土壤样品的采集和处理

由于普查点不可能遍及介质的全体,只能以某些点来近似地代表。因此,使有限样品能够反映整体,是下面各类介质样品采集做法的考虑原则。对于磷矿石,采样点首先是遍及所有大磷矿,而具体到某一矿区,则按一定时间间隔(如一年或半年)分次取样和从不同磷肥厂多处取样,即多次多点法,使样品来自矿体的不同部位。对于磷肥,按不同种类分别从各主要生产厂、按一定时间间隔多次取样。

1985~1989年,先后采集到我国有名的云南昆阳、贵州开阳、湖南浏阳、湖北荆襄、江苏锦屏、四川金河等六大磷矿及部分小矿共 17 处,总共 52 个矿样;磷肥有普钙、钙镁磷、磷酸氢二铵等五种,总共 35 个样品。

对于土壤,按不同土类分布地区,按要求在一块平坦耕地中多点挖取 30cm 耕作层土壤共采集到 18 种类型土壤样品。

所有样品均进行粉碎,过 60 目筛孔,烘干处理,土壤部分则先检去石子和残留植物机体,然后再进行统一的处理。

2 磷肥放射生态实验材料和方法

材料 供试的磷肥为含铀品位较高的磷酸氢二铵(下简称磷铵)含 P_2O_5 46%,含 N 18%,各项活度测定结果, α 为 3767、铀为 3222、镭-226 为 136 Bq/kg。供试的作物有春小麦(京 711),旱稻(寿爱)和玉米(中原单 9 号)。试验在本所农场进行,土壤为北京褐土,农化性状如表 1 所列。

表 1 土壤农化特性

土壤类型	pH 值	全 N (%)	全 P (%)	全 K (%)	水解 N (mg/100g)	速效 P ppm	速效 K mg/100g	代换性钙 (CaO %)	有机质 (%)
北京褐土	8.2	0.085	0.134	2.025	9.55	15.8	13.7	1.75	0.87

实验设计 试验以田间小区、旱作和定位方式。小区面积为 $3 \times 4\text{m}^2$ ，小区间隔以 50cm 土埂，单独浇水，单独翻土，设不施磷肥为对照和施 3 种不同量磷铵(如表 2)共 4 个处理，各个处理重复 3 次。磷铵施入方法，第一年是作为基肥一次施入，在播种前撒于试验区土表，然后平整开垄和播种，第二年是按设计量的 1/2、1/4、1/4 分别作为基肥，苗期追肥和孕穗期追肥三次施入。每次施肥时均进行平整或中耕，将肥料混入土中。对照组同时施以等量 N 的尿素和少量 K 肥，使其长势与处理组相近，播种规格按设计每小区播 5 行。其它实验管理与大田一致。

表 2 磷铵施入量(公斤/亩)

处理组	CK	1	2	3
1986	0	50	100	150
1987	0	100	200	300

实验样品的选取和处理 在作物成熟期取样，各取小区中间部分的作物和土壤为实验样品，边行和每行端段作为保护圈分开，小麦、早稻分成籽粒、颖壳、茎叶和根四部分；玉米只取籽粒部分，每一部分均用清水洗净，置搪瓷盘中，在玻璃小温室内晾晒风干，然后进行定量炭化，灰化。将灰样经研磨，过 100 目筛，称量灰重，装瓶保存后待测分析。

土壤样品，应用小土钻从试验小区中间多点钻取 30cm 表土层，混匀，晾干，研磨，过筛，保留制样测量。

3 样品的放射性测量与分析方法

3.1 α, β 活度测定

用国产流气式、箔窗、高灵敏度的 FJ-2600 低本底 α, β 测量仪测量样品的计数。活度计量参考源， α 为 ^{241}Am 模拟样， β 为优质纯 KCl 模拟样。

3.2 核素分析

根据所需分析的核素种类、样品所含核素高低情况和仪器设备分析能力，采用了 γ 能谱法、热中子活化-缓发中子法(NA/DNC 法)和化学分析三种方法。

3.2.1 γ 能谱分析法

应用特制的容积为 1 升的倒凹形测量杯，规范测样的形状，在进口的 Ge(Li) γ 能谱探测装置上测量磷矿粉、磷肥和土壤样品中的铀-238、钍-232、镭-226 和钾-40 的 γ 特征峰面积。利用铀矿地质研究所提供的商售铀-镭平衡标准矿粉，天然钍标准矿粉和市售一级 KCl 试剂，分别配制模拟参考源，仔细刻度仪器的 93、352、583 和 1460keV 峰的测量效率，实现数据的定量处理。

3.2.2 热中子活化-缓发中子计数分析铀方法

生态实验的土壤和植物灰样铀的含量应用此法测定。由中国原子能科学研究院活化分析室应用反应堆热中子孔道照射样品经适当冷却，在配套的装置上测量缓发中子计数和进

行数据的定量处理。

3.2.3 化学分析方法

植物灰样中的镭-226,是应用现行国家标准的碳酸盐沉淀法,经沉淀、分离等步骤提取植物灰样中的镭,再经碱溶,密封静置14天,使氡-222生长达到与镭-226衰变平衡。将氡-222导入硫化锌闪烁室,测量氡-222 α 放射性计数,通过标准样品刻度即可实现定量测定。

4 结果分析

4.1 我国各处磷矿、各类磷肥和各类农田土壤的放射性核素活度

测定结果列于表3、表4和表6,从中可以看到下述的基本情况:

表3 我国磷酸盐矿石的放射性活度(Bq/kg)

采样地区	年份	个数	^{226}Ra	^{232}Th	^{238}U	^{235}U	^{40}K	β
云	昆明 1985~1989	9	1503±30	255±18	197±2	17±3	118±8	1201±5
	晋宁 1985	2	1431±51	271±19	201±3	13±3	240±20	1046±10
	海口 1985	2	2654±108	414±24	268±3	12±4	0	1406±6
	安宁 1986	1	1183±92	163±25	169±4	2±3	47±36	778±17
	老高山 1986	1	2588±143	319±33	416±6	8±4	0	1809±29
	上蒜山 1986	1	1595±129	272±30	279±5	49±3	77±44	1284±27
南	数据范围	16	1068~3088	152~521	102~416	0~60	0~406	674~2010
	按6处平均	6	1826	282	255	17	80	1254
贵州	开阳 1985~1986	13	723~13805 2228	206~2271 446	124~2346 385	0~18 8	0~207 86	500~8892 1300
湖南	浏阳 1986	1	2049±147	251±12	281±17	24±9	191±29	1226±23
	长沙 1986~1989	4	3792±102	471±28	473±4	34±4	138±18	2182±18
南	数据范围	5	1770~5593	196~791	181±789	7~68	7~259	1079~3480
	按2处平均	2	2920	361	377	29	164	1704
湖北	荆襄 1985~1986	3	290±23	47±17	23±1	5±1	215±19	326±4
	荆州 1986	1	286±31	25±23	24±3	3±2	197±41	354±8
	荆钟 1986	1	349±61	24±24	31±3	1±3	253±43	412±7
	宜昌 1986	5	667±34	71±9	72±5	9±1	265±18	679±7
	黄安岭 1986	1	1198±75	135±28	118±4	54±3	558±41	1168±18
	保康 1986	1	474±28	55±28	42±3	0	95±44	405±8
北	数据范围	12	241~1878	24~135	20~118	0~54	95~508	251~1413
按6处平均	6	544	60	52	12	260	557	
江苏	响水 1985~1989	4	294~5440 1773	30~930 362	28~913 264	6~102 32	0~210 109	209~2638 1124
四川	金河 1986	1	2200±150	338±29	326±6	29±4	56±42	1695±31
陕西	金家河 1989	1	558±42	100±28	98±4	6±3	155±28	463±36
	何家岩 1989	1	786±46	75±14	73±4	1±3	27±30	422±25
	按2处平均	2	668	88	86	4	91	442
全国	数据范围	7	544~2920	60~446	52~385	4~32	56~280	442~1704
	按7处平均	7	1730	277	249	19	121	1156
	按开采量加权平均		1860	280	272	17	124	1224

(1)我国磷酸盐矿石中含有原生放射性铀、钍和钾-40,其中主要是铀-镭衰变系,铀和钍

处于放射平衡状态,钍和钾-40 含量较少,一般接近于土壤本底水平,这种情况和国外报道的基本一致。

(2)磷矿石的总 α 及核素活度分别是:总 α 在 119~13805Bq/kg 之间;平均为 1730Bq/kg;铀在 24~2271Bq/kg 之间;平均为 277Bq/kg;镭-226 在 23~2346Bq/kg 之间;平均为 249Bq/kg,同国外报道的结果^[1]相比,我国的磷酸盐矿石含铀活度比美国、摩洛哥低,比苏联高,处于中等水平。

(3)表 3 的资料表明:湖南和贵州的磷矿含铀品位高于其它省磷矿石,湖北荆襄矿最低,这可能是由于铀的地质分布的不均匀和磷矿成岩地质不同的缘故。

(4)磷肥中的放射性核素组分及其活度随种类的不同而不同,以原矿石为原料生产的普钙、钙镁磷等,放射性核素组分和磷矿石相同,仅活度受到添加原料的稀释,减低为磷矿石的 0.6~0.5 倍,铀-镭系核素是主要的污染物质。以磷酸为原料生产的磷铵等含磷复合肥料,放射性核素组分和磷矿石不同,其中含有更多的天然铀,而镭-226 等其它核素在磷矿石提取磷酸时得到充分的分离,并被副产品(磷石膏)所带走,唯铀被磷酸浓集下来,并转到复肥中,所以在含磷复肥中,一般铀的含量较高,为磷矿石的几倍,如表 5 所列,铀是该类肥料的主要污染物。

(5)表 6 表明:我国农田各类土壤原生放射性铀、钍和钾-40 活度处于一般本底水平,无异常高低情况,但有一定差异,主要是由于土壤母质矿物成分不同的缘故。

表 4 我国磷肥放射性活度(Bq/kg)

磷肥	产地	年份	个数	α	^{238}U	^{226}Ra	^{235}Th	^{40}K	β
过磷酸钙	云南	1985~1986	2	1006±62	125±26	113±3	4±2	48±28	737±12
	湖南	1986	3	1254±61	172±10	129±6	11±2	158±22	829±10
	湖北	1986	5	328±23	72±13	27±3	7±2	89±22	298±3
	江苏	1982~1986	3	1042±51	152±12	176±2	6±2	88±16	87±16
	四川	1986	1	1128±91	207±37	218±5	18±4	84±55	84±55
		按省平均			950	143	133	10	93
	按产量加权平均			967	146	143	8	98	338
钙镁磷	广西	1985~1986	2	676±45	113±25	139±3	6±2	54±9	498±8
	云南	1985~1986	2	806±44	91±22	134±2	18±2	68±22	498±8
	湖南	1986~1989	3	2283±101	433±20	477±8	29±4	112±19	1687±7
	湖北	1986	1	380±40	22±21	31±3	16±3	353±44	371±9
	江苏	1986	2	442±34	46±11	56±9	20±3	306±24	654±9
	河南	1985~1986	3	333±23	39±8	35±1	13±1	167±17	327±4
	按省平均			975	120	156	17	177	672
	按产量加权平均			618	83	102	14	165	504
磷二铵	江苏	1985~1986	2	1680±95	1520±53	4±2	20±2	47±28	1756±21

随着土壤分布区域的不同,活度的变化是:总 α 、铀-238、钍-232有自南至北递减的趋势,钾-40的情况正好相反,总 β 和铷-87分布状况较均匀,南方红壤类土壤含铀偏高,铀系是重元素,多以 α 发射为其衰变方式,因而 α 活度也偏高。北方黑壤含钾偏高,以 K_2O %表示,广东砖红壤为0.06,北京褐土为1.19,黑龙江白浆土为2.02,钾-40具有恒定丰度0.0118%,随土壤中钾含量的增加而增加。

表5 磷肥与磷矿部分平均活度比较

比较项目	总 α	^{238}U	^{232}Th	^{40}K
普钙	0.55	0.49	0.55	0.50
磷矿				
钙镁磷	0.56	0.42	0.64	0.85
磷矿				
磷二铵	0.97	5.26	0.016	1.50
磷矿				

4.2 磷矿石活度高低的比较及由此引起核素的迁移。

(1)把磷矿、土壤的总平均活度和国家有关的防护限制标准列于表7和图1。从图和表的数据可以清楚地看到,我国磷酸盐矿石的总 α 及核素的平均活度均介于土壤本底和国家防护规定限制标准之间。

表6 不同土壤类型放射性本底(Bq/kg)

土类	总 α	总 β	^{238}U	^{232}Th	^{238}Ra	^{40}K
广西赤红壤	1158±69	670±12	55.6*	15.8±1.4	55.5±2.0	136±18
广东砖红土	646±43	307±7	25.3	5.6±0.8	21.8±1.1	93±18
湖南红壤	798±48	775±11	48.1	12.0±1.2	48.5±1.9	443±21
湖南石灰土	721±40	632±9	39.1	14.1±1.2	44.0±1.8	371±21
湖北红黄壤	864±53	357±13	57.2	12.8±1.2	48.5±1.9	536±27
北京褐土	517±21	826±10	22.2	17.3±1.0	19.9±1.3	581±18
辽宁棕壤	487±37	850±12	22.0	4.7±1.1	24.4±1.5	772±24
辽宁草甸土	530±38	849±12	25.1	6.6±1.1	29.2±1.6	823±27
吉林白浆土	549±34	890±11	38.6	8.5±1.2	33.2±1.1	742±24
吉林大安黑钙土	523±36	911±12	24.1	9.2±3.8	32.5±1.6	772±24
吉林黑土	528±38	879±12	30.7	10.4±1.1	24.8±1.6	715±24
哈尔滨黑土	670±43	919±12	28.0	6.8±1.1	24.8±1.8	706±24
黑龙江红兴黑土	924±51	904±12	41.6	8.2±1.1	30.0±1.6	673±24
黑龙江牙克石黑土	643±38	850±12	30.1	6.2±1.0	28.6±1.5	823±24
山西栗钙土	316±29	675±10	16.0	5.6±1.1	22.2±1.6	715±24
陕西黄绵土	438±36	763±11	26.6	31.8±1.1	15.9±1.2	473±18
四川紫色土	416±25	1342±15	25.5	53.0±5	27.0±4	686±17
新疆棕钙土	535±36	920±12	27.2	68±1.1	30.0±1.6	748±24
数值范围	320~1200	630±1300	16~57	5~53	16~56	200~800
18种土壤平均	620	825	32	13	31	588

*钍及中子活度值,相对误差<5%。

表7 磷矿、磷肥和土壤的平均活度(Bq/kg)

介质与标准	α	^{235}U	^{238}Pu	^{232}Th
磷矿	1730	277	243	20
过磷酸钙	950	143	133	10
钙镁磷	975	120	156	17
磷酸氢二铵	1600	1520	4	30
18种土壤平均	620	32	31	13
国标 GB18-74 ⁽¹⁾	3700			
国标 GB8921-88 ⁽²⁾			500	

注：(1)中华人民共和国国家标准，放射防护规定；

(2)中华人民共和国国家标准，磷肥放射性铀-235限量卫生标准。

部分超过国家规定限制标准的磷矿石、磷肥列于表8，超过指标：总 α 为0.3~14.5，镭-226为0.2~9.4倍。

(2)磷肥挟带的放射性向农田迁移的速率，可根据磷肥年施用量及其活度估算，但磷肥一般是用 P_2O_5 表示的标准量，所以实际上是按 P_2O_5 年用量及其在实物中的品位换算为相当的磷矿粉年用量，然后根据磷矿粉的活度数据估算放射性物质的迁移量，具体换算及结果见表9和表10，磷矿粉活度数据见表7。

表8 活度超过限制标准的部分磷矿石和磷肥(Bq/kg)

磷矿、磷肥及其来源	总 α	^{235}U	^{226}Ra
贵州开阳磷矿马场坪磷矿石	13805	2271	2346
湖南长沙、麻田磷矿石	5593	791	766
湖南双峰磷矿粉*	57350	4488	5217
湖南大塘产普钙*	9990	943	1097
湖南邵阳产钙镁磷*	4736	1660	629
湖南宁乡产钙镁磷	3123	373	602
江苏南京石化产部分磷矿粉	5440	930	913

*为参考文献[3]的资料

表9 全国磷肥年施用量*

P_2O_5 年施用量W 1980~1985 7年平均	P_2O_5 品位P 1960,1964~1986 4年平均	磷矿粉 年施用量M $M=W \cdot P^{-1}$
$2.106 \times 10^6 \text{kg/a}$	16.7%	$1.8593 \times 10^6 \text{kg/a}$

*表9中的数据取自1980~1986年中国农业年鉴

表 10 磷肥施用放射性核素迁移

单位	总	^{238}U	^{226}Ra	^{232}Th
$\text{Bq} \cdot \text{年}^{-1}$	3.2×10^{10}	5.4×10^{10}	4.5×10^{10}	3.7×10^{10}
$\text{Ci} \cdot \text{年}^{-1}$	865	146	122	10
$\text{Bq} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{年}^{-1}$	130	21	19	1.5

*磷矿施用核素量 $50\text{kg} \cdot \text{亩}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$, 每亩面积按 666.7m^2 计算

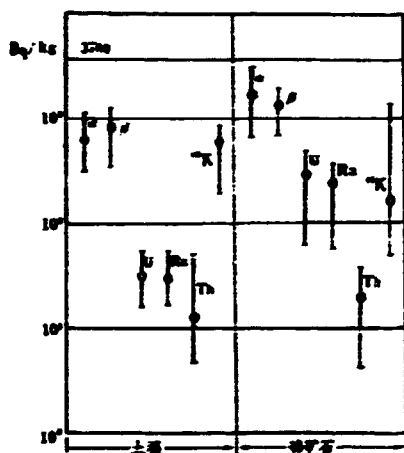


图 1 土壤和磷矿放射性核素活度

(3)为了更具体地了解上述铀、镭迁移率密度的大小,可与人工放射性核素铯-90的全球沉积密度比较,假定铀、镭的迁移时间 50 年,其时间积分的迁移密度分别为 1050 和 $950\text{Bq}/\text{m}^2$,铯-90 的沉积密度在北半球按纬度平均的分布列于表 11^[1]。以 $40\sim 50$ 度为最高,向低纬度和高纬度递减。铯-90 的半衰期为 28.6a ,表 11 的数据已计算到 1980 年底,并把两层层剩余沉积量统计在内。如以 $40\sim 50$ 度最大值作比较,并将其衰减校正到 1989 年底,则该值为 $2597\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2}$,铀、镭的积分迁移密度为铯-90 的沉积密度的 0.40 和 0.37 倍。铯-90 按每年 2.4% 速率衰减,而铀镭则随磷肥的施用不断增加,虽然这种增加缓慢,但毕竟是农牧渔业环境中的大宗放射性来源。

表 11 ^{137}Cs 的沉积密度

纬度	$10^3 \cdot \text{Bq} \cdot \text{m}^{-2}$
$80\sim 90$	0.26
$70\sim 80$	0.68
$60\sim 70$	1.74
$50\sim 60$	2.98
$40\sim 50$	3.23
$30\sim 40$	2.34
$20\sim 30$	1.77
$10\sim 20$	1.19
$0\sim 10$	0.81

4.3 铀、镭的土壤—作物生态链及其与磷肥施入量的关系

(1)实验样品的测定结果列于表 12,它表明,土壤和作物中铀的活度随磷肥施入量呈正相关关系,因为磷矿中含有较多的天然铀,而总 α 、 ^{226}Ra 的活度相对较小,不足以从实验中观

家到象铀那样的相关关系。利用下面的定量计算可以更清楚地说明这一点。

(2)假定肥料施于土壤表面的放射性核素,经过平整、中耕、浇水或雨淋,在作物生长期间已均匀地分布在耕作层土壤中。按通常的约定数据,耕作层土厚 30cm,每层土重量 $g = 1.5 \times 10^6 \text{kg}$,铀的活度为 $C_i (\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$,实验设计施入量为 $f_j (\text{kg})$,则由铀核带给土壤的活度增量 C_p 由下式算出

$$C_p = C_i \cdot f_j \cdot g^{-1} (\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$$

式中各个量的脚标: i 表示总 α 、铀-238、镭-226, j 表示处理组。为了明了起见,将土壤的平均活度 C_i 、铀核活度 C_j 和上式计得的 C_p ,以及相对于 C_i 的比例,一起列于表 13 中。可以看到,供试的铀核带给土壤的各项活度的增加量是相当小的。尤其是总 α 、镭-226 的痕量程度,被各种误差因素所掩盖,单测量误差一项,就在 $\pm 10\%$ 范围。因此,在磷肥的放射生态研究中,测量分析的下限是至关重要的条件。本实验能够获得铀定量转移随磷核施入量的关系趋势,固然是由于供试磷核中铀含量较高(见表 13),但更重要的还是应用了高灵敏度的 NA/DNC 分析方法。

表 12 实验样品活度 Bq/kg

处 理 组		CK	1	2	3		
土 壤							
总 α	小麦	1987	783	813	774	536	
	早熟	1986	688	653	682	653	
		1987	606	720	585	613	
	玉米	1986	694	716	669	699	
		1987	622	688	667	656	
	U	小麦	1987	24.8	24.6	26.7	26.7
早熟		1986	24.4	25.6	24.7	25.1	
		1987	23.6	26.2	28.2	30.4	
玉米		1986	23.6	23.7	24.9	25.1	
		1987	24.9	26.4	28.1	24.3	
Ra		小麦	1987	24	29	27	28
		早熟	1986	24	33	33	32
			1987	24	24	21	24
	玉米	1986	29	29	27	32	
		1987	26	27	29	27	

处 理 组	CK	1	2	3
-------	----	---	---	---

籽 粒

总 a ·10 ⁴	小麦	1987	7.5	7.0	5.0	7.5
	早稻	1986	3.8	8.7	12.1	6.9
		1987	8.4	8.3	8.5	11.1
	玉米	1986	8.0	10.8	10.7	10.3
		1987	7.6	18.5	24.3	17.5
U ·10 ³	小麦	1987	9.0	5.1	7.3	5.1
	早稻	1986	11.1	9.1	57.5	23.9
		1987	12.8	8.2	13.0	11.1
	玉米	1986	4.2	6.9	8.3	7.5
		1987	4.4	4.9	10.3	6.0
R _a ·10 ³	小麦	1987	2.1	3.5	4.2	4.4
	早稻	1986	6.7	7.0	9.7	8.5
		1987	2.6	3.0	2.9	3.9
	玉米	1986	4.9	4.9	6.0	5.9
		1987	0.5	2.1	1.7	1.4

壳

a	小麦	1987	12.7	13.0	13.8	10.0
	早稻	1986	8.3	5.8	3.8	5.3
		1987	10.7	7.5	10.0	7.2
U ·10 ³	小麦	1987	4.8	6.8	6.9	5.8
	早稻	1986	6.7	2.7	1.7	1.6
		1987	17	0.6	1.3	1.0
R _a	小麦	1987	3.6	4.2	4.3	3.9
	早稻	1986	4.5	6.4	8.6	5.6
		1987	2.4	2.4	2.4	4.0

茎 叶

处 理 组			CK	1	2	3
a	小麦	1987	11.1	10.9	13.0	9.4
	早稻	1986	12.5	9.6	10.6	11.0
		1987	9.6	10.6	25.0	9.7
U ·10 ⁻¹	小麦	1987	4.95	6.32	5.51	4.40
	早稻	1986	4.0	4.6	3.7	3.6
		1987	3.3	4.3	3.6	4.0
Ra	小麦	1987	2.00	0.91	1.85	1.72
	早稻	1986	5.3	5.5	6.9	6.4
		1987	2.2	2.3	2.5	2.3

根

a	小麦	1987	73	63	74	68
	早稻	1986	42	40	39	47
		1987	20	31	35	38
U	小麦	1987	4.25	4.75	4.69	5.44
	早稻	1986	5.0	5.0	5.3	6.6
		1987	2.97	3.14	4.40	4.33
Ra	小麦	1987	4.5	2.6	4.3	2.2
	早稻	1986	6.2	7.1	6.2	7.2
		1987	2.6	2.4	3.1	3.0

(3)对表 12 所列的实验测定数据进行相关性处理,结果表明:在 0~30cm 耕作层土壤中,铀的活度随供试磷铵带给该层土壤的活度呈正相关趋势。

$$y(\pm) = 0.37x + 24.6(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$$

式中 x 表示供试磷铵带给土壤的活度(即(1)式的 C_s , 见表 13), 相关系数平均为 0.667 (0.120~0.999)。实验测定数据(表 12)不可能象理论计算(表 13)那么有规律,这是一方面由于自然淋溶和浇灌的影响,田间试验区毕竟不是可控制的封闭系统。另一方面核素的分布不可能很均匀。

表 13 土壤、磷钼和施磷钼带给土壤的活度及其相对于土壤本底的比例

来源	α	^{232}Th	^{238}Pu	α	^{232}Th	^{238}Pu
		Bq/kg		相对于土壤本底比例		
土壤本底	665	24.3	27.4	1	1	1
磷钼	3767	3222	136	5.66	133	4.96
施磷钼 kg/亩	50	1.26	1.07	0.0019	0.044	0.0016
	100	2.51	2.15	0.0038	0.088	0.0033
	150	3.77	3.22	0.0057	0.132	0.0050
	200	5.02	4.30	0.0076	0.177	0.0066
	300	7.53	6.44	0.0113	0.265	0.0099
	400	10.04	8.59	0.0156	0.353	0.0132

(4)在作物的根、茎叶和籽粒部位铀的积累趋势与土壤的情况相似,随肥料施入铀的活度 x 的增加而略有增加。其中籽粒部分的统计结果也有下面的关系式:

$$y(\text{籽粒}) = 0.00276x + 0.0079(\text{Bq/kg}) \quad (3)$$

相关系数平均为 0.633(0.49~0.82)。

(5)由表 12 中 α 、铀、镭在作物体中的积累分布的平均值可以看到,其中 α 的积累量和铀相似,为根>茎叶、颖壳>籽实,自下而上按数量级递减的规律,镭为根、茎叶、颖壳>籽实,非可食部分高于可食部分一个量级。

在作物体各部位的积累根部,铀和镭相近,其它部位镭比铀高一个到两个量级。

同一核素在不同作物中的积累不同。铀和镭在糙米中的积累均比小麦和玉米籽粒高。

(6)已有的综述资料^[1]说明,土壤中的放射性核素不管来自肥料(液体、固态除外)还是土壤本身固有,被植物吸收的情况是相同的。因此,将测得的试验作物各部位总 α 、铀和镭的比活度与土壤相对应的比活度比较,便可得到它们从土壤→作物各部位的转移系数。结果列于表 14。从表中数据可以清楚地看到铀和镭从土壤→作物转移的差异情况,镭比铀高。其中从土壤到籽粒部位的转移系数分别为 $\alpha \times 10^{-2}$ 和 $\alpha \times 10^{-1}$,镭比铀高两个量级。

(7)镭在作物体中的分布比较均匀,根、茎叶和颖壳的活度不仅同处于一个量级,而且数值也很相近,唯籽粒低一个量级。这种情况表明,镭在元素周期表中属于钙族,化学性质同钙相似,较易被作物吸收并输运到地上各部位中。因此,对于放射组分主要为铀-镭系的矿质肥料或其它介质,应重点注视镭的污染效应。

(8)试验的结果表明,即使每亩高量施入 300kg,可食部分的铀、镭活度仍远低于国家规定的放射卫生标准^[7]。

5 结论与评价

5.1 通过研究,获得了我国磷酸盐矿石、磷肥和农田土壤中的铀、钍、镭和钾-40 的活度的系统数据

表 14 a、铀及钍由土壤到作物的转移系数

处理组		CK	1	2	3	数据范围	平均值	
由土壤→籽粒								
总 a ·10 ⁻¹	麦粒	1987	0.36	0.86	0.76	1.40	0.36~1.40	0.84
	稻米	1986	0.55	1.33	1.77	1.06	0.55~1.81	1.32
		1987	1.39	1.15	1.45	1.81		
	玉米粒	1986	1.15	1.51	1.60	1.47	1.15~3.64	1.99
		1987	1.22	2.69	3.64	2.67		
	U ·10 ⁻¹	麦粒	1987	3.63	2.07	2.73	1.91	1.91~3.63
稻米		1986	4.55	3.56	23.3	9.52	3.31~23.3	7.65
		1987	5.42	3.31	4.61	7.11		
玉米粒		1986	1.78	1.86	3.66	2.47	1.77~3.66	2.60
		1987	1.77	2.91	3.33	2.99		
Ra ·10 ⁻¹		麦粒	1987	0.88	1.21	1.56	1.57	0.88~1.57
	稻米	1986	1.97	2.12	2.94	2.66	1.08~2.94	1.88
		1987	1.08	1.25	1.28	1.62		
	玉米粒	1986	1.69	1.69	2.22	1.84	0.19~2.22	1.99
		1987	0.19	0.78	0.61	0.52		
	由土壤→茎叶							
a ·10 ⁻¹	麦秸	1987	1.58	1.34	1.68	1.75	1.34~1.75	1.59
	稻草	1986	1.82	1.38	1.55	1.68	1.38~4.27	1.92
		1987	1.58	1.47	4.27	1.58		
U ·10 ⁻¹	麦秸	1987	2.00	2.57	2.06	1.65	1.65~2.57	2.07
	稻草	1986	1.64	1.80	1.50	1.43	1.28~1.80	1.50
		1987	1.40	1.64	1.28	1.32		

处理组		CK	1	2	3	数据范围	平均值	
Ra $\cdot 10^{-3}$	麦秸	1987	8.33	3.18	6.85	6.14	3.18~8.33	6.13
	稻草	1986	15.59	16.67	20.91	20.00	9.17~20.91	14.18
		1987	9.17	9.58	11.90	9.58		
由土壤→根								
α $\cdot 10^{-3}$	麦根	1987	10.38	7.75	9.56	12.60	7.75~12.60	10.10
	稻草	1986	6.10	6.13	5.72	7.20	3.30~7.20	5.62
		1987	3.30	4.31	5.98	6.20		
U $\cdot 10^{-3}$	麦根	1987	1.71	1.93	1.76	2.04	1.71~2.04	1.86
	稻草	1986	2.05	1.95	2.15	2.63	1.20~2.63	1.78
		1987	1.26	1.20	1.56	1.42		
Ra $\cdot 10^{-1}$	麦根	1987	1.88	0.90	1.59	0.79	0.79~1.88	1.29
	稻草	1986	1.82	2.15	1.88	2.25	1.00~2.25	1.61
		1987	1.08	1.00	1.48	1.25		

(1)在磷酸盐矿石中,主要放射性成分是铀-镭衰变系,铀和镭处于放射平衡状态,钍和钾-40含量较少,这和国外报道的情况一致,铀的活度比美国,摩洛哥低,比苏联高,处于中等水平。

(2)磷肥的放射性成分及活度随品种的不同而异。以磷矿石为原料生产的普钙、钙镁磷,放射性成分与磷矿石相同,仅活度受到添加原料的稀释,降低到磷矿石的0.6~0.5倍。铀-镭系核素是该类肥料的主要放射性污染物质,以磷酸为原料生产的复合肥料,放射性成分与磷矿石不同,其中含有更多天然铀,而镭-226等其它放射性核素在磷酸生产阶段被分离出去,铀的活度比磷矿粉高几倍。铀是该类肥料的主要放射性污染核素^[2]。

(3)在农田土壤中,铀、钍、镭和钾-40的活度,随土壤类型而异,南方红壤类土壤含铀偏高,北方黑土含钾偏高,因而钾-40偏高,铀、镭的平衡被破坏,但都处于正常的本底水平,无异常的高低。

(4)应用农田土壤的平均放射性活度和国家的放射防护卫生限制标准(GBJ8-74关于含天然放射性物质比放射性大于 $3700Bq \cdot kg^{-1}$ 和GB 8921-88关于磷肥放射性镭-226限制量 $500Bq \cdot kg^{-1}$)相比较,磷矿石和磷肥的平均放射性活度一般处于土壤自然本底和国家规定防护卫生限制量标准之间,活度超过国家限制标准的磷矿石和磷肥,有贵州省开阳的马路坪磷矿、湖南省的长沙麻田、双峰磷矿及由此矿石生产的钙镁磷肥,镭-226超过的指标为0.2~9.4倍。

(5)磷矿石样品采自全国各大磷矿区,包括部分小矿区,所得结果能够反映全国磷矿放

射性活度普遍情况,提供了磷肥源项估计的实际数据,根据全国和每亩年施用磷矿粉当量($1.8593 \times 10^{10} \text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $50 \text{kg} \cdot \text{亩}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$)及其平均放射性核素活度(铀;277、镭;249、钍; $19 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)可以计算铀、镭和钍随磷肥向农田迁移的速率和速率密度,结果分别为 5.4×10^{12} 、 4.5×10^{12} 、 $3.7 \times 10^{11} \text{Bq} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 21 、 19 、 $1.5 \text{Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

5.2 应用含铀活度较高($3222 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)的磷酸氢二铵对小麦、旱稻和玉米进行的田间两年定位生态学实验,获得了如下的结果

(1) 土壤和作物体中天然铀的活度随磷铵施入量呈正相关趋势。

(2) 铀、镭在作物体中的积累分布规律,铀为根>茎叶、颖壳>籽实,镭为根、茎叶、颖壳>籽实,按数量级递减。

(3) 在作物地上部分的积累,镭比铀高一到两个量级;从土壤到籽粒的转移系数分别为 $\pi \times 10^{-2}$ 和 $\pi \times 10^{-1}$,镭比铀高两个数量级。

(4) 铀和镭在籽粒中的积累量远低于国家规定的放射卫生标准。

(5) 这些结果同国内报道的实验结果一致,但数据偏低,涨落幅度也较小,铀的转移系数接近低一个量级,这可能同本实验对作物样品进行清洗(土壤尘埃的活度比作物体一般高2~4个量级)有关,因而本结果更精确地反映作物生态吸收。

参 考 文 献

- [1] UNSCEAR. Report, 1982
- [2] ICRP Pub 26, 1976
- [3] 湖南省劳动卫生研究所等,磷肥中放射性物质含量允许标准的研究,放射医学,11~20(2),1977
- [4] 陈景坚等,常用化肥的放射性测定,核农学报,12~13(1)1987
- [5] 韩国刚,重视作生放射性物质对环境的污染与治理,中国核学会辐射防护学会第二次全国学术报告,内部资料,1983
- [6] 中华人民共和国国家标准,放射防护规定,GBJ8-74
- [7] 中华人民共和国国家标准,磷肥放射性镭-226限量卫生标准,GB8921-88
- [8] 中华人民共和国国家标准,食品中放射性物质限制标准,GBn54-81

磷肥中的放射性核素及其在土壤和作物中的积累规律

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

原子能出版社激光照排中心排版

北京市海淀区三环快速印刷厂印刷

☆

开本 787×1092 1/16 · 印张 1 · 字数 24 千字

1990 年 6 月北京第 1 版 · 1990 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN7-5022-0302-8

TL · 123

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT



ISBN7-5022-0302-8
TL • 123

P.O.Box 2103

Beijing, China

China Nuclear Information Centre