

同位素示踪技术在环境科学中的应用

吴增新 章文英 郑汝宽

(北京市环境保护科学研究所, 100037)

关键词 ^{45}Ca , ^{14}C , ^{18}F , ^{131}I 示踪剂, 土壤, 罗非鱼, 地下水, 环境科学。

由于同位素示踪技术具有独特的优点, 因此广泛地应用于环境科学技术领域。将放射性同位素合成于被研究的物质分子中作为标记示踪剂。将示踪剂加入所研究的体系中, 它将随同类物质一起运动或变化(如污染物在生物链中的迁移)。利用同位素示踪剂的辐射性能, 可用放射性探测器定量测定, 从而显示出它们的位置及含量而被追踪。放射性示踪技术具有灵敏度(10^{-12} — 10^{-9}g)高; 不破坏样品, 甚至使生物体在正常生理条件下, 研究物质在生物体内的变化规律; 以及测定简便、快速, 有的可就地测量等优点。节省人力物力有较好的经济效益。在环境科学中, 同位素示踪技术已应用于研究污染物在土壤、地表水、地下水中的运转规律, 污染物在生物链的转移规律, 研究废水处理机制^(1,2)等方面。本文介绍我所在环境科学中应用放射性同位素示踪技术的一些成果。

一、利用 ^{45}Ca 示踪剂研究Ca在土壤中的迁移⁽³⁾

地下水是我国北方地区重要供水资源。一些城市, 由于工业的发展, 人口的增长, 地下水超量开采及三废污染等原因, 地下水水质显著恶化, 硬度不断增高。研究地下水硬度增高的机理, 提出有效防治途径, 是一项重要的研究课题。我们用 ^{45}Ca 作示踪剂, 研究了Ca在土壤中的迁移, 试图阐明水硬度增高的机理。 ^{45}Ca 是 β 射线的核素; 半衰期为163 d。试验用FH-367通用闪烁探头, FH-408定标器进行测量。

研究了含 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{3+} 等离子盐对 Ca^{2+} 在土壤中的交换吸附影响。得出 Ca^{2+} 被土壤吸附效率受 $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Fe}^{3+}$ 的影响顺序, 且吸附率随这些离子的浓度增高而增大。研究了游离 CO_2 和这些金属离子对 CaCO_3 溶解度的影响。试验表明, CaCO_3 的溶解度随游离 CO_2 和这些金属离子盐浓度的增大而增加。由于土层中有机物的降解, 游离 CO_2 的增加, 这些金属离子盐的累积, 促使土层中和含水层中碳酸钙镁盐的溶解, 增加了渗水和地下水的 Ca^{2+} 浓度, 使地下水硬度增大。北方地区城市的人口密集及工业发展, 加剧了三废污染。由于气候干旱, 加速了土壤中这些金属离子盐的累积。这些金属离子盐的污染是造成地下水硬度增高的主要原因。

二、利用 ^{14}C 标记物研究甲苯和二氯乙烷在土壤中的行为⁽⁴⁾

甲苯、二氯乙烷是工业上主要的有机溶剂和重要的化工原料，在环境中不易降解，且具有一定毒性。美国环保局将此两种物质列为优先监测物。我们用 ^{14}C -甲基苯和 ^{14}C -1,2 二氯乙烷作标记物，研究它们在土壤中的吸附、迁移及残留。 ^{14}C 的测量，水样用 FH-1916 液体闪烁谱仪，上样用装有对联三苯闪烁体的 FT-367 通用闪烁探头与 FH-408 定标器联用测量。

(1) **吸附** 吸附是有机污染物与土壤间发生的一种物理化学过程，它受有机污染物的物化性质，土壤性质和环境条件的影响。吸附过程直接影响到迁移和残留过程。不同地区土壤因其性质不同，在相同的试验条件下，对甲苯、二氯乙烷的吸附能力也不同，但我们所取的十几种土壤对甲苯和二氯乙烷的吸附率均不高，甲苯在 3%—8% 之间，二氯乙烷在 15%—47% 范围内。双桥土壤对甲苯、二氯乙烷的吸附等温线可拟合弗朗德里胥(Freundlich)方程：

$$\text{甲苯} \quad q = 1.20 C^{0.974}$$

$$\text{二氯乙烷} \quad q = 2.38 C^{1.08}$$

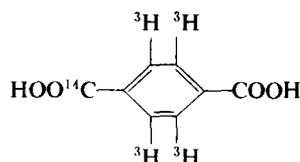
式中： q 为土壤的吸附量，ng/g(土)； C 为吸附平衡后有机污染物的浓度， $\mu\text{g}/\text{l}$ 。

(2) **迁移** 有机污染物在土壤中的迁移过程：(1)土壤中有机的渗透和淋溶；(2)吸附在土壤中有机的解吸；(3)土壤水中有机的扩散。借助 ^{14}C 标记化合物，用土柱层析法研究了有机物在土壤中的迁移性。土柱中的甲苯、二氯乙烷用水上行层析 24 h，甲苯从土柱下端推进 12 cm 以上，二氯乙烷推进 16 cm 以上，而一般有机物 24 h 仅推进数 cm。这表明它们在湿土壤中迁移较快。

(3) **甲苯、二氯乙烷在土壤及水中的残留** 甲苯和二氯乙烷虽是挥发性有机溶剂，但被土壤吸附或残留于土壤孔隙中后就较难挥发。如取北京高碑店地区土壤作试验，二氯乙烷在干土壤中残留半减期约为 103 d，甲苯为 70 d。而在湿土壤中，挥发性有机物不断向水相迁移，又随水分的蒸发而挥发，甲苯的残留半减期为 22 d。甲苯和二氯乙烷在水中挥发很快，在清水中甲苯经 24 h 残留为 13.6%，二氯乙烷残留 27.1%，在污水中它们消失缓慢，10 d 后仍可残留 20% 以上。由此可见，甲苯、二氯乙烷随污灌或降雨进入土壤后，由于其吸附率较低、容易迁移、且残留时间较长，可能引起土壤污染，并有可能向下层迁移，导致地下水污染，因而应采取措施控制其污染。

三、利用双标记法研究对苯二甲酸厌氧生物降解途径

对苯二甲酸(Terephthalic Acid, 以下简称 TA) 是石油化工废水中大量含有的、生物难以分解的物质。为研究 TA 厌氧生物处理过程对 TA 苯环开环与羧基断链的影响，采用 ^{14}C 、 ^3H 双标记法，将 ^3H 标记在苯环上， ^{14}C 标记在羧基上。TA 标记物的结构式为：



将 TA 及其标记物溶液一起投入厌氧反应器中进行试验。技术路线如图 1 所示。通过测定厌

氧所产生的气体 CH_4 , CO_2 中的 ^{14}C , ^3H 的变化情况来推定 TA 的降解进程, 以控制厌氧消化液色-质联机分析的取样时机, 弥补色-质分析 TA 厌氧中间产物浓度过低难以分析等。经放射性示踪试验和色-质分析, 降解的主要中间产物有苯甲酸、烷基苯、 C_8 - C_{13} 长碳链饱和烷烃、 C_8 - C_{12} 烯烃、饱和环烷烃以及各种小分子醇、醛、酸、酯等。TA 厌氧降解途径如图 2 所示。

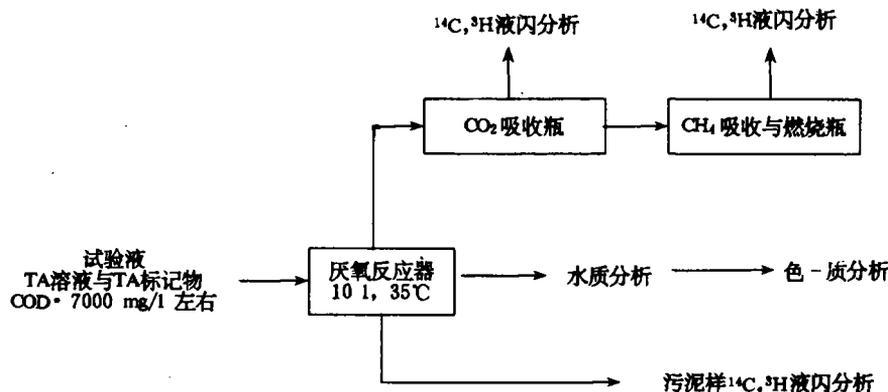


图 1 技术路线示意图

* COD: 化学需氧量

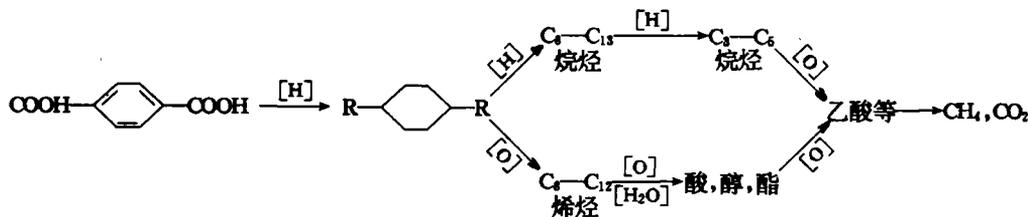


图 2 TA 厌氧降解过程

[H]代表+H、脱氧、得电子的还原过程; [O]代表-H、加氧、失电子的氧化过程; $[\text{H}_2\text{O}]$ 代表 H_2O 加成反应过程。

四、F 在罗非鱼体内的行为研究^[5]

F 是生物所必须的微量元素, 但过量时对人体、动物和植物均能造成危害。由于自然过程和人为活动使氟化物释放到环境中, F 的毒理学研究引起了人们的重视。用稳定 F 研究 F 在鱼体内的行为较困难, 而用 ^{18}F 示踪则取得了较好的结果。 ^{18}F 是一种短半衰期的放射性核素 ($T_{1/2} = 109.7 \text{ min}$), 湮没辐射 γ 光子 ($E_\gamma = 0.511 \text{ MeV}$)。用 FT-603 井型闪烁探头与 FH-1901 型单道 γ 谱仪联用测量 ^{18}F 。

(1) ^{18}F 进入鱼体的途径 用 ^{18}F 作鳃、体表、综合途径给药, 观测 ^{18}F 经鳃、体表、消化道等途径被鱼体摄取, 并经循环系统转运分布。试验表明: 从鳃和综合途径给药 0.5 h 后, 鱼体各组织均有 ^{18}F , 经体表给药 1 h 后各组织均有 ^{18}F , 骨骼中的 ^{18}F 都高于其它脏器, 显示了 ^{18}F 的亲骨性。

(2) ^{18}F 随血液转运情况 从心脏注入 ^{18}F , 10 s 后心脏相对计数率为 100%, 注射 40 s 和 (30 min 后) 分别为 57.1% 和 87.8%。 ^{18}F 在血液内迅速消除, 通过血液很快向其它组织转运,

甚至鱼鳞中很快出现较高的 ^{18}F 。

(3) ^{18}F 在鱼体内的分布 从鳃和心脏给药, ^{18}F 进入鱼体后经运转迅速呈全身分布,各器官组织的 ^{18}F 含量依次为:鳞>鳃>主鳃盖骨>脊椎骨>头部顶骨>肝>胃>血>肉>心>脑>脂肪>胆。 ^{18}F 在主要靶器官鳞和鳃最高,骨骼次之,呈明显累积。肾、胃、肝等软组织累积较少,可食用部分的肉和脂肪最低。

(4) 鱼的 ^{18}F 释放 鱼具有释放 ^{18}F 的能力,其释放器官以肾和鳃为主。释放速度在初始阶段较快,随时间的延长逐渐降低,染毒量多时,释放大,且释放速度也快。

五、利用同位素示踪法测定地下水参数^[6]

地下水参数如流速、流向、弥散系数等是建立地下水水质模型所不可缺少的。据此可以预测地下水污染的发展趋势,采取相应的防治措施。

(1) 同位素单井示踪、稀释测定地下水流速和流向 大口径(直径1—2 m)井先测定流向,把示踪剂投到井内含水层位中心。用FD-138地下水流速流向仪的探头,在井边上8个方位测定示踪剂的活度,由于地下水的流动,在一段时间后,示踪剂晕被推向水井出水方向。所以示踪剂晕活度用极坐标表示时,呈一不对称的八卦图,最小到最大活度的连线就是地下水流向。在测知流向的基础上,在地下水流入处井边上进行第二次投示踪剂以测量流速。记下投示踪剂与出现峰值的时间间隔 t_m ,测量出投放点与探头的距离 m ,就能算出井内地下水流速:

$$V_i = 0.78 \frac{d}{at} \ln \frac{N_0}{N_t}$$

式中: N_0 为井中含水层位投放示踪剂后测得的初始活度; N_t 为经时间 t 稀释后活度值; d 为测试井的直径; a 为井滤管结构因子,经实验求出后就可计算出 V_i 值。小口径井流向测定在FD-138型仪器探头上套上一个铅准直器,用铝合金连接接焊此定向器一直延伸到井中所需测量的含水层位上。由于地下水的流动,使示踪剂在井壁四周的活度分布不同,如同大口径井原理,测8个方位的活度就能求得地下水流向。

(2) 同位素 ^{131}I 多井示踪就地测量地下水称散系数 多井弥散试验的成功要素在于安排好试验井的位置与洗通试验井。选择一个含水层基本均匀、具有近似一维达西流速的现场布置观测井。投放井与观测井之间距离按当地地下水流速确定。原则是避免地层不均匀和测量弥散曲线时间过长。投示踪剂后,如在主流向及近旁的观测井中测到二条弥散曲线时,可按二维水动力弥散方程的解析得出标准弥散曲线时,可用计算机拟合实验与计算曲线的方法,优选弥散参数,求出纵横向弥散度及实际流速,算出弥散系数。

我们用上述方法在济宁、滕县、束鹿、保定、石家庄、包头、沈阳及北京郊区等地进行了地下水参数的测量,取得了较好的效果。

六、上流式厌氧污泥床反应器流态示踪研究

(上流式厌氧污泥床反应器是一种新型高效生化处理装置,在处置有机废水时,同时获得

沼气。我们应用¹³¹I进行了流态示踪试验,对装置的结构设计及工艺过程进行考察。用Na¹³¹I作示踪剂,使用FT-603井型闪烁探头, FH-408定标器,连续取样测定水中放射性活度的变化。同时还利用CaSO₄(Dy)热释光元件,将其放置在装置的不同部位,测定24h累积剂量的空间分布。污泥对¹³¹I的静态吸附试验结果表明,其吸附效率为1%左右。生产装置的流态试验,示踪剂总回收率达96.8%,证明¹³¹I基本上不被污泥吸附。从投放¹³¹I前后的COD转化率看基本上无影响,表明¹³¹I可作为生化处理废水系统的一种良好的示踪剂。图3示出,生产装置的停留时间分布曲线。曲线上未出现两个峰值,故可定性判断装置内不存在流体的内部循环。

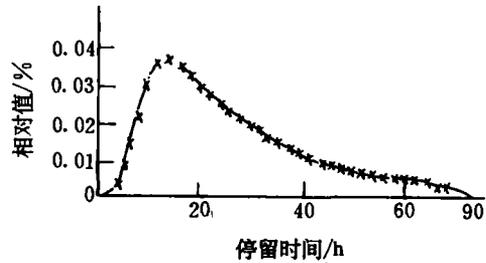


图3 52 m²/d 流量装置停留时间(h)分布曲线

CaSO₄(Dy)热释光元件累积剂量测定,用扩散模型计算,结果示于图(4,5)。从图可见在装置的不同断面流体的流动是很不均匀的。在1 m断面处,进水主管末端(左边)流量大,而进水主管始端(右边)流量小。在2 m断面处,流量分布趋于均匀,但仍受到下层的影响,主要是喷嘴加工质量造成。在3 m断面,是污泥床反应器的顶端,三相分离器的下端,过水断面的形状和尺寸使流体在此断面所受阻力不同,因而流量分布也不均匀。在3.8 m断面处,出现两边低、中间高的流量分布。

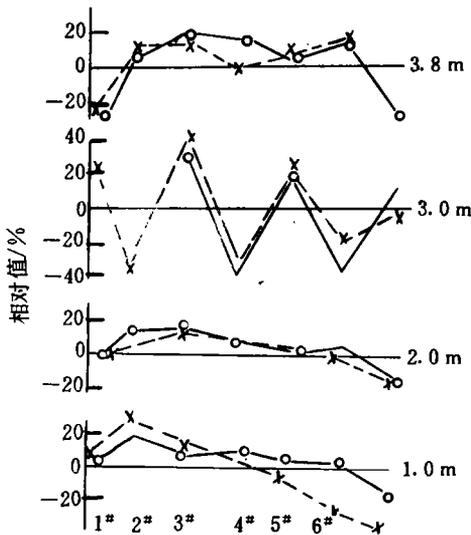


图4 空间各点在各断面相对值
北: ○ 南: ×

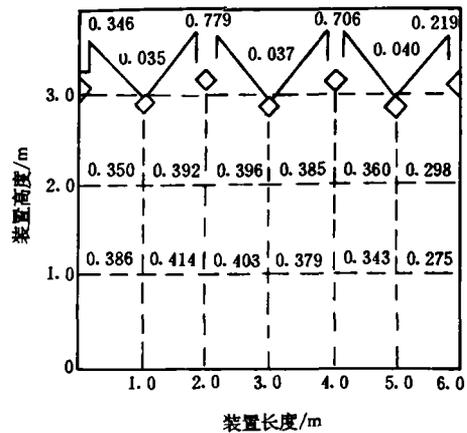


图5 流体在装置空间流量分布

通过该示踪试验,清楚地反映出处理装置中的液体在空间流量分布。进行分析,查找分布不均匀的原因,以改进设计,为评价处理装置设计和工艺流程合理性提供依据。

参 考 文 献

- [1] Michealis W., *Isotopenpraxis* 22(10), 447(1986).
 [2] IAEA, *Agrochemicals: Fate in Food and Environment*, Vienna, 1982.
 [3] 吴增新等, 环境化学, 6(6), 54(1987).
 [4] 章文英等, 同位素, 2(4), 216(1989).
 [5] 吴增新等, 环境科学, (5), 22(1984).
 [6] 郑汝宽等, 勘察技术, (3), 1(1985).

[编辑部收到日期: 1991年8月14日]

THE APPLICATION OF ISOTOPIC TRACER TECHNIQUES IN ENVIRONMENTAL SCIENCES

Wu Zengxin Zhang Wenying and Zheng Rukuan
 (*Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection*, 100037)

ABSTRACT

The paper introduces our achievements in the application of radioisotopic tracer techniques to: (1) the study on the migration of calcium in soil with ^{45}Ca , (2) studies of adsorption, migration and persistence of toluene and ethylene dichloride in soil using ^{14}C labelled compound, (3) study on the biodegradation pathway of Terephthalic Acid in anaerobic reactor using double-labelling method, (4) the uptake, transmission and release of ^{18}F in Tilapia fish, (5) the determination of the filtration velocity, flow direction and dispersion coefficient in the groundwater with ^{131}I , in order to predict the pollution of groundwater, and (6) the measurement of flow distribution in an upflow anaerobic sludge blanket reactor using ^{131}I .

Key words ^{45}Ca , ^{14}C , ^{18}F , ^{131}I tracer, soil, Tilapia fish, groundwater, environmental sciences.