

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：

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

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

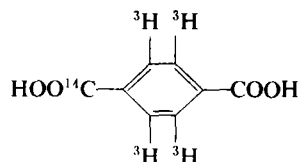
式中： q 为土壤的吸附量，ng/g(土)； C 为吸附平衡后有机污染物的浓度， $\mu\text{g}/\text{l}$ 。

(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。

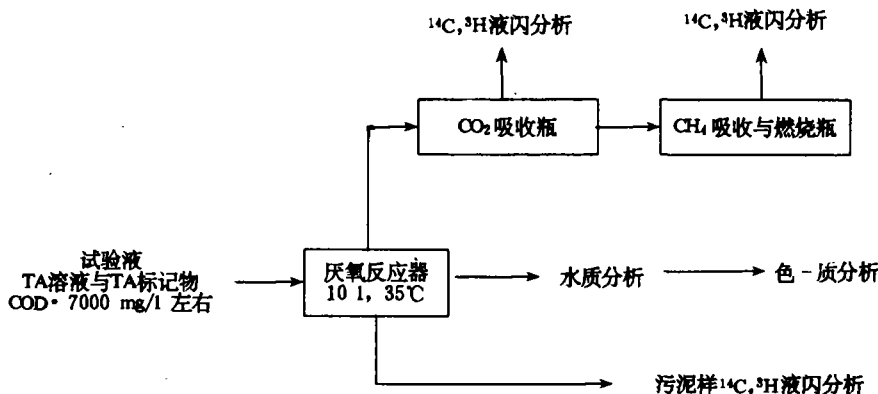


图 1 技术路线示意图

* COD: 化学需氧量

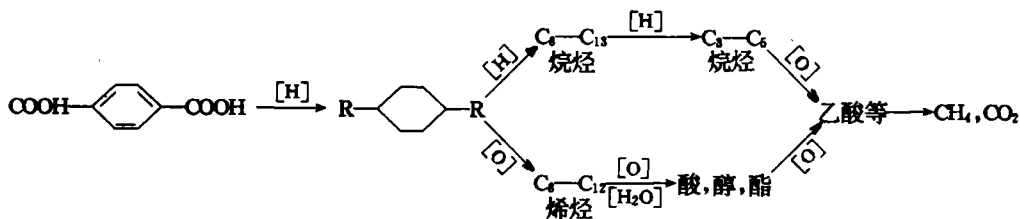


图 2 TA 厌氧降解过程

[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, 释放量大, 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。

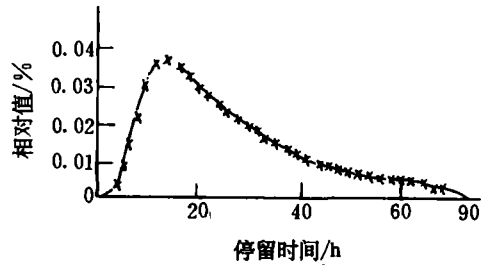


图3 52 m²/d 流量装置停留时间(h)分布曲线

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1m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2m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3m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3.8m断面处,出现两边低、中间高的流量分布。

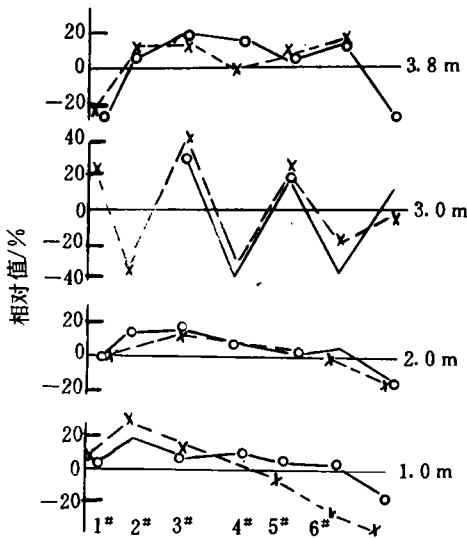


图4 空间各点在各断面相对值
北: ○ 南: ×

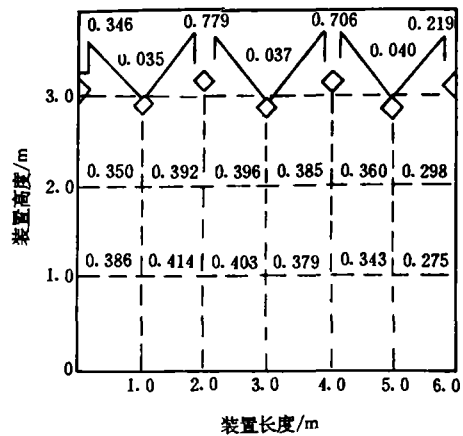


图5 流体在装置空间流量分布

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.