

研究海洋污染应用的核技术和同位素技术

科学家应用核和同位素技术鉴定、跟踪和研究海洋污染的实例评述

L. D. Mee 和
J. W. Readman

海洋是地壳上天然形成的或人类活动产生的一切元素和化合物的巨大混合槽。这个“槽”大约每 1600 年搅拌一次。虽然有史以来只记录到大约 4 次搅拌,但在地质时标上,搅动速度却是相当于一台搅拌机的搅动速度。因此,海洋构成成分的特点是其主要组分的相对浓度似乎不随时间而变化,以及只有很小一部分(少于溶盐的 0.1%)处于不平衡状态,这是由于这些构成成分参与基本生命过程、被人类作为污染物引入或其地球化学反应性而造成的。

海洋科学家要测定这个混合物中的个别痕量组分,和取得它们的动态数据,往往面临巨大的实际困难。要了解海洋的肥力和研究海洋污染物的输运、去向和影响,必需掌握这些数据资料。目前,核技术和同位素技术为鉴定某些非核污染物和跟踪它们在环境中的行径,并可能为研究它们的生物学影响,正提供其它技术不可能提供的数据资料。本文评述这个领域的一些重大成就,并展望未来的发展前景。

海洋学示踪剂

海水是一种组成大致均匀的溶液,其浓度(盐度)各处都不同。因此,我们关于海洋环流的知识,大部分基于对盐度和温度进行的比较简单的物理测量,和利用流速仪与漂移浮标进行的海流测量,或以密度梯度和地转为依据进行的计算。这些方法虽然已较好地估计了水体在水平方向上的

输运状况,但在垂直方向上是不准确的。如果我们要了解海洋消化来自陆上或倾废而带来的污染物的能力,和海洋作为“温室气体”的一个受体(从而成为最终控制全球变暖的途径)的能力,则必须掌握垂直方向上混合状况的定量知识。

我们现有关于大范围海洋混合过程的知识,大部分来自对天然系列放射性核素(诸如用于测定海洋深部水体“年代”的宇宙线生成的核素碳-14)进行的测量,或是对原始铀和钍系列衰变产物之间的放射性地球化学不平衡进行的观测。“人造”放射性核素进入海洋环境,为研究污染迁移提供了一种特别有价值的工具,因为它们是在短时期内进入海洋环境的(例如大气层核武器试验的情况下,1963 年之后已有效地停止了这类核试验),或是在核电厂或后处理设施的情况下作为一个点源进入海洋环境的。关于这个主题的文献很多,仅举一例来说明这方面工作的影响。

研究海洋混合的所有人造放射化学示踪剂中,最好的也许是氙。在大气层核武器试验期间曾产生大量氙,并以氙化水(HTO)形式进入海洋表面,特别是北半球海洋表面。这里用“曾”是因为半衰期为 11.3 年的氙,现已衰变到只有通过对其子体氙-3 进行复杂的质谱测量才能够探测到的水平。国际原子能机构(IAEA)尤其是它的同位素水文学科,很好地利用了氙还比较容易测量的时期。除了这个领域独创性的工作外,机构还曾把世界各国的专家召集在一起,并且编辑了若干关键的出版物。这些工作产生了许多宝贵的数据资料,它们表明,在氙第一次大量进入海洋以后

Mee 先生是 IAEA-MEL 海洋环境研究实验室科长,Readman 是该实验室有机化学股股长。

的 25 年里,可清楚地看到氟化水卷流已流过丹麦海槛,并穿过 5 千米进入深海。(见下页图。)这比一些物理海洋学家预测的速率快得多,并且证明现代工业产生的可溶于水的气载污染物(例如多氯联苯、滴滴涕、氯氟烃)可能已经进入深海。

现在氡不再适于作为海洋范围的示踪剂,因此正继续寻找其它能反映混合过程的生命较长的放射性核素。适宜的候选者有氡-81、镎-237 和碘-129。氡-81 的半衰期为 2.1×10^5 年,是一种惰性的可能反映大气-海洋交换过程而溶解度很小的气体裂变产物。镎-237 主要是作为核燃料工厂或后处理工厂的一种废物进入海洋的,其半衰期很长(2.1×10^6 年)。碘-129 半衰期约为 10^7 年,是一种相当稳定的裂变产物。

利用这些潜在的示踪剂所面临的问题是它们的浓度低和放射性弱。这使得实际上不可能对它们进行常规计数。例如,为了测量被污染海水中的镎-237,一般要用 10 吨海水样品,而且在浓缩和化学分离以后,要对样品进行长达 2 周的计数测量! 机构的摩纳哥海洋环境实验室(IAEA-MEL)现正利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)开发新的用于测量这些示踪剂中的一些示踪剂的“非核”技术。这项开发工作最终或许会给海洋学家提供一些新手段,用来跟踪核或非核污染物的迁移途径和分散过程,以及建立关于海洋消化污染物能力的模型。

研究污染物

把放射性同位素标记的示踪剂引入一个受控的实验系统中,海洋科学家便可研究各种污染物与其它环境组分的相互作用。安排这样一些实验须很小心,使引入的放射性同位素与所要研究的组分具有相同的化学性质,并且本身不改变该研究系统的地球化学平衡。

60 年代以来,IAEA-MEL 和世界许多其它研究机构一直用这种方法来研究痕量

金属在沉积物与海水之间的分配,和金属的生物摄取问题。这方面工作的一项成果就是 1985 年出版了一本汇编,其中包括多种放射性元素和非放射性元素的沉积物-海水分配系数以及生物浓集因子。研究这类相互作用并不是纯科学研究。金属被悬浮在海水中的颗粒吸附,随后一起沉积在海床上,这是海洋自我净化的主要机制。它使海洋中许多有毒金属的浓度保持

海洋污染研究常包括核和同位素的应用。
(来源: Kurt adans, UNEP-SELECT)



在,要不然会损害海洋生态系统完整性或对食用鱼或贝的人群带来有害后果的水平以下。定量了解海洋消化污染物的能力,人们便可为从岸源向海洋环境排放流出物规定有科学根据的允许排放水平。

现在利用标记化合物进行的研究采用以下三种方法,每种方法都有相当广阔的发展前景:

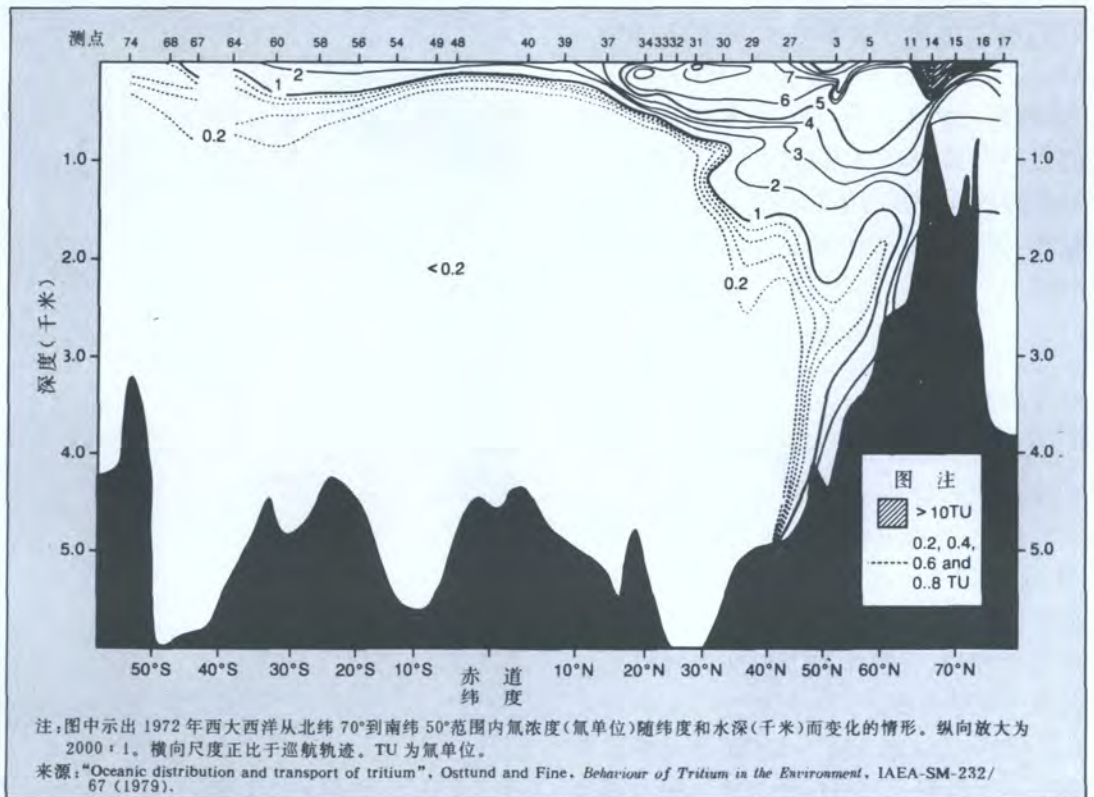
● 利用受控的“微世界”(沉积物—水、水—动物和水—沉积物—动物),继续对无机污染物进行实验室实验。了解海洋植物和海洋动物积累金属的各种机制和动力学过程,特别是要了解它们对那些通过吸附在沉降的颗粒上或废物处置(倾废)而被运输到海床上的金属进行再次迁移和进行生物积累的能力,还要做许多工作。IAEA—MEL 已经率先进行了许多这样的研究,出版了 100 多种科学出版物。机构的研究合同计划也一直支助一些国家研究机构进一步发展有关海水—沉积物相互作用的物理化学研究工作。这就使人们对吸附过程热力学和动力学有了更好的了解,并能开发

出更准确的模型,来描述和预测真实环境条件下污染物金属(包括放射性核素)的分散情况。

● 开发可用于有机化合物的示踪剂技术。标记有机化合物在按上述方法设计的实验中的应用,只是在最近几年才广泛用于探索海洋环境。精心设计的实验除了为研究这些化合物与环境的生物组分和非生物组分之间的相互作用提供机会外,还可以研究这些化合物本身的降解过程。(见本期关于这些技术用于农药研究的文章。)这种方法未来取得更大成就的关键,在于有机化学领域要制备与对海洋环境和海洋沿岸环境具有潜在威胁的几百种有机污染物相似的标记化合物。

● 海洋环境中示踪剂释放实验。为了监测从深水下流出物排出口(将废物排入海洋的管道)排出的毒性物质的分散过程,必须进行一些现场调查。在调查中,应在短时间内,进行尽可能多的测量。遗憾的是,大多数污染物的化学测量既费事又费时,所以,方便的作法就是在流出物中加进一

1972 年西大西洋中的氚



种易被测量的示踪剂。

过去一直广泛应用若丹明之类的强荧光示踪剂,但是它们是致癌物质,并且分解得较慢。一种替代方法是释放一些短寿命能发射 γ 射线的放射性核素,然后用由小船或甚至由直升机部署的水下 γ 能谱测量跟踪放射性核素的分布。法国原子能委员会(CEA)现正广泛应用这种方法研究地中海一些污水排出口的效率。CEA系统使用金-198(半衰期为2.7天)作示踪剂。在溶液中呈阴离子状态的金与固态物质接触时将不可逆地转变为金属状态金,从而可标记各种大小的固态流出物颗粒。采用这种技术可以示踪颗粒在水柱内的迁移以及1周时间内在海床上沉积的地点。(见图。)机构现正在利用以铯-192(半衰期为7.4天)标记的沙粒研究一些类似的系统。

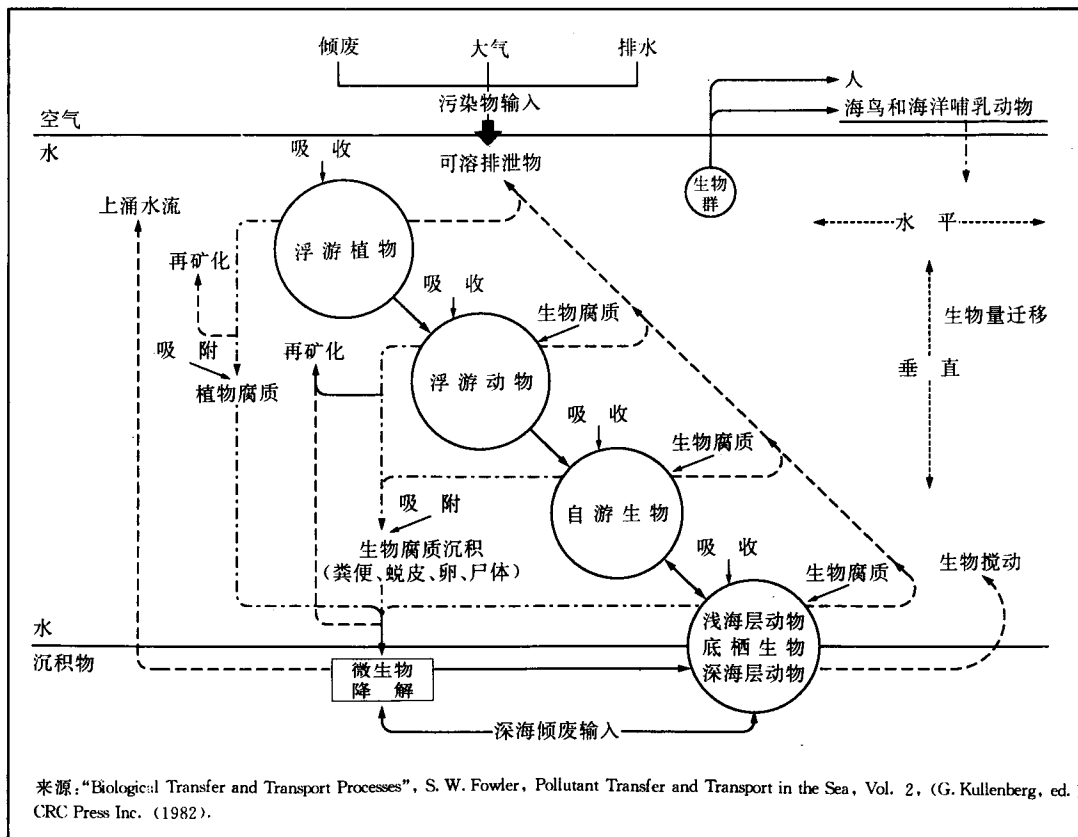
性质和分子性质固有一些小的有形的差异。这常常使一种同位素比另一种同位素更优先地参与自然环境过程。这些差异(尤其是氢、碳、氮、氧和硫的各种同位素之间的差异),可为研究自然界的物理过程、化学过程和生物学过程提供有力的手段。这将为了解污染物的环境行为和循环提供必不可少的生物地球化学信息。

实践证明,综合测定天然样品中碳-13/碳-12和氮-15/氮-14的丰度,有助于鉴定海洋有机物的来源、海洋食物链网的营养源以及海洋生物之间的取食关系。IAEA-MEL开展的研究已阐明了构成海洋食物链网基础的浮游生物群落之间的摄取机制和相互关系。涉及该实验室的另一项研究,已使人们深入了解海洋各生态系统食物的外部来源和当地来源,及其中各种取食关系。

今后几年可能开展的污染研究的一个潜在的重要领域,与肥料中的氮的重同位素的丰度降低这一事实有关。这项研究将

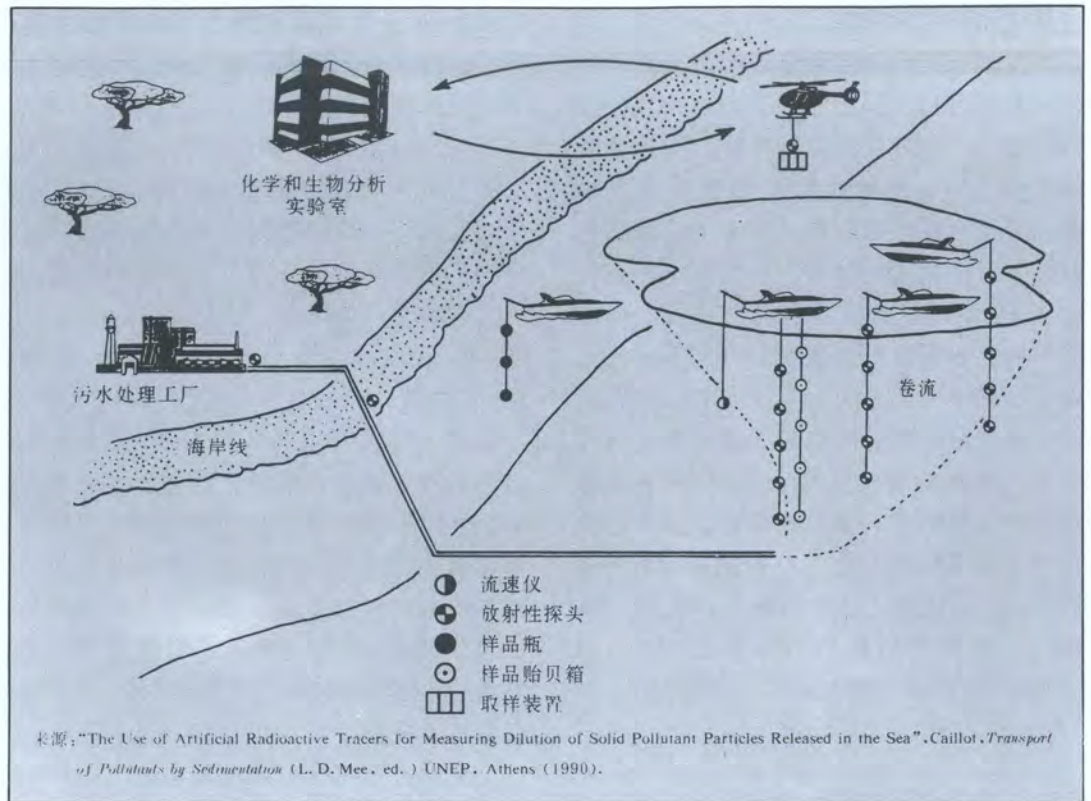
生物地球化学研究和污染研究

同一元素的一些稳定同位素,其原子



海洋污染物随生物学过程的转移和运输

研究污水海洋排放管道的效率的现场实验原理



开发出一种有用的方法,以便在有关富营养化(海洋肥力过分增加)的研究中,用以区分肥料输入。人们公认富营养化是人类活动引起的海洋环境扰动中最严重的一个扰动源。由于不可能从化学上区分“天然”养分和“人造”养分,同位素技术就为人们评估陆基营养源的重要作用并最终控制它们提供了极大的可能性。

沉积物柱状样的年代测定

只是在近 100 年里人类才严重污染了自己的环境。从时间上看,这与工业化、技术进步及矿物燃料的使用相吻合。对于水生环境中的许多污染物例如重金属和憎水有机物来说,这些元素和化合物被束缚在颗粒物质上。所以,已经淀积下来的沉积物便起贮藏室的作用,而且这些污染物一旦被埋进沉积物中,便常常被圈闭并被固定(在缺氧条件下尤其如此)。

在这些情况下,可取出一段沉积物柱状样并用适当的地质年代学技术测定其沉

积速率。铅-210 属于天然铀-238 衰变系,其半衰期为 22.4 年。在为研究污染史而进行的地质年代学研究中,铅-210 是最广泛使用的核素。可对整个沉积物柱状样的铅-210 活度逐段进行分析,这样,活度相差一倍的两段相当 22.4 年的时间间隔。然后可逐层分析有关的污染物,进而确定这些污染物在各个时期的通量和沉积速率。

监测与核武器试验相关的人工核素(通常选择铯-137),可以证实年代测定结果。这些元素一同位素在 1963 年前后达到峰值。尽管沉积物内的生物扰动会使沉积物柱状样中的物质发生混合,但上述方法已成功地用于评估痕量金属、农药、多氯联苯、饱和烃(石油)和多环芳烃(PAH)的输入史。

根据对联合王国一个港湾的沉积物柱状样的年代测定,得到了有关由矿物燃料燃烧造成的铅和多环芳烃污染的历史记录。(见下页图。)它证明近几十年里这些污染物的排放量明显增加。

用于“识别”石油的同位素技术

石油生成过程中产生范围很宽的同位素信号。总的说来,这些信号与天然的现代海洋环境的同位素组成明显不同。稳定碳同位素之比对于石油勘探和了解石油形成过程一直很有价值。

硫和氮在石油中的含量虽然低于碳,但也已证明它们的同位素丰度可反映石油的成因和地质史。这样,它们也提供具体油田的同位素比。可以利用这些元素的特征同位素比来“识别”泄漏到环境中的石油,从而确定其来源。一些研究结果已证明,石油在海洋环境风化过程中,硫和氮的同位素组成比较稳定,不易发生变化。

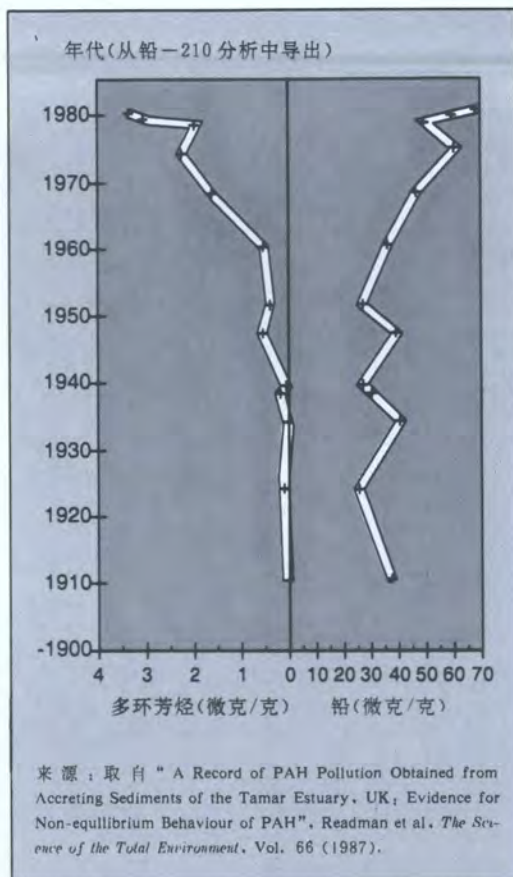
最近,IAEA-MEL 结合使用稳定同位素比率法和非核识别技术(包括荧光分光光度法、毛细管气相色谱-火焰电离探测法,和毛细管气相色谱-质谱法)研究了海湾战争期间石油大量溢出而造成的海湾海洋环境的污染程度。(见本期有关文章。)

除这些稳定同位素外,测量碳-14 也可能提供有关石油污染的信息。石油衍生有机物对现代海洋有机碳的比活度(261 毫贝可/克)和现在陆地碳的比活度(271 毫贝可/克)贡献一个数值为零的碳-14 信号。由于最近核武器试验的影响,现在陆地碳的比活度仍比纯天然基线比活度约高 20%。由于多种因素的共同作用,使沿海岸海洋有机物库的碳-14 相对贫化。不过,石油污染而产生的零碳-14 信号(因为在石油的地质形成过程中,碳-14 已完全衰变掉),将提供有用的定量指示,以表明石油碳对海洋有机物库的有机物质总量的贡献。

标记技术在分子生物学中的应用

虽然可用化学分析技术定量测定环境中存在的许多种污染物,但经常产生这样一个问题即“它们的水平是否足以引起有害的生物学效应?”

最近几年,大量工作集中在评价海洋



联合王国一个港湾的沉积物柱状样中铅和多环芳烃的分布

生物同污染物的接触和所观察到的生物效应之间的关系方面。对亚急性接触的生物效应的研究,已包括对细胞学变化和酶的诱发的研究,以及染色体畸变的定量化。最近,人们已把注意力放在“基因毒性”化合物方面。这类化合物系指那些能够损害脱氧核糖核酸(DNA)从而为诱发癌症提供机会的污染物。这类化合物包括多环芳烃和多氯联苯,两者都属于普遍存在的环境污染物。

在化学致癌过程中,脱氧核糖核酸的化学改性被认为是关键的初始步骤。这种改性往往涉及有机污染物(或其“活性”代谢物)同脱氧核糖核酸的结合。为了探测浓度很低的致癌剂-脱氧核糖核酸结合物,需要使用非常灵敏的技术。业已证明,为对核酸进行基本组成分析和顺序分析而开发的磷-32 后标记法特别适用于致癌剂-脱氧核糖核酸结合物研究。已证明这种技术可以有效地测定由低水平环境接触而产生

的那些结合物。科学家已经证明,这类结合物在某些海洋生物中可以持续存在数月,因此可以提供有关生物同化学致癌剂的接触史方面的信息。

中子活化分析

中子活化分析是可用来测定固态基体中痕量金属的最灵敏最准确的技术之一。因此,很容易应用这一技术研究海洋基体中的多种痕量金属。海盐本身主要组份的活化,使中子活化分析不可能直接用于海水分析。不过,在分析之前用共沉淀法化学分离要分析的痕量金属,就能很容易解决这个问题。

可惜,现在许多研究机构尚不准备添制中子活化分析所需的相当昂贵的设备。不过,在IAEA分析质量控制服务计划下组织的多次比对演练中,充分利用它的作为一种参比技术的能力。20多个使用中子活

化分析技术的研究机构参加了演练,这有助于确保世界上数百个分析者所用的IAEA的基准材料得到准确的标定。这样一来,便可把核技术的各种好处带给许多尚无适当技术资源或财政资源因而不能常规利用核技术的研究机构。

不断发展的挑战

本简短评述所举的几个实例,足以说明核技术(如在一般海洋学研究中一样)在海洋污染研究中已起的主要作用以及在未来将起的重大作用。

机构和特别是它的摩纳哥海洋环境实验室,已在开发与推广海洋环境研究所需的应用核技术方面做了30多年的工作。这项工作将永无止境。人类社会面临的挑战在不断增多。这就要求我们不断开发新的更好的技术,用来评定、预测和尽量减小人类发展对自然环境的影响。 □

在摩纳哥海岸附近收集海洋生物。(来源: IAEA-MEL)

